Polymere des Indens und einiger Derivate des 3-Ketopentadiens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Eduard Färber
aus Brody.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Halle (Saale)
Druck von Heinrich John
1916.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Paal.**

Leipzig, den 25. Januar 1916.

Der Procancellar
G. Herglotz.

Meinen Eltern

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. H. Stobbe im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Stobbe,

für die liebenswürdige Unterstützung und für das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Allgemeiner Teil.

I. Polymere des Indens 7
Einleitung 7
A. Das monomere Inden 8
B. Diindene 11
1. Die beiden ungesättigten Diindene 11
2. Gesättigtes Diinden 19
C. Hochpolymere Indene 20
1. Durch Schwefelsäure, Aluminium-, Zink- und Calciumchlorid gebildete hochpolymere Indene . . . 20
2. Photopolymerisation 22
3. Dunkelpolymerisation bei höheren Temperaturen . 24
4. Polymerisationen durch Jod 26
D. Vergleich der Polymerisationen des Indens mit denen des Styrols und des Cyklopentadiens 27
1. Vergleich der Monomeren 27
2. Vergleich der Dimeren 30
3. Vergleich der Tetrameren 33
4. Vergleich der höhermolekularen Polymeren . . . 34
II. Polymerisationen der Zimtsäure 37
III. Polymerisationen einiger Derivate des 3-Ketopentadiens 39
A. Sym. Ketopentadiendikarbonsäureester 39
B. Dibenzal- und Dianisalaceton 41
1. Dibenzalaceton 41
2. Dianisalaceton 43
Über den Reaktionsmechanismus bei katalytischen Polymerisationen 43

Experimenteller Teil.

I. Polymere des Indens 50
A. Das monomere Inden 50
Indenpikrat 51
Spontane Dunkelpolymerisation 51

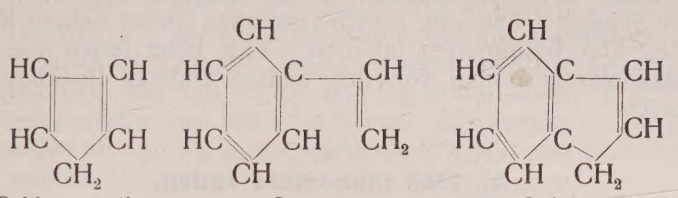
B. Diindene 52
1. Die beiden ungesättigten Diindene 52
Bildung durch verdünnte Säuren und Salzlösungen 52
Isolierung und Vergleich der beiden ungesättigten Diindene 54
Diinden-dibromid 56
Oxydationen des Diindens (Fp. 57—58°) 57
Dihydro-diinden 59
Diinden-pikrat 60
Polymerisationen des Diindens (Fp. 57—58°) . . 61
2. Gesättigtes Diinden 62
C. Hochpolymere Indene 63
1. Polymerisation durch konzentrierte Schwefelsäure, Aluminium-, Calcium- und Zinkchlorid. — Metainden 63
a) Versuche mit konzentrierter Schwefelsäure . . 63
b) Versuche mit Aluminium-, Calcium- und Zinkchlorid 67
2. Photopolymerisation bei 19—21° 67
a) Belichtung des Indens in Stickstoffatmosphäre . 67
b) Belichtung des Indens unter fast luftfreiem Stickstoff 69
c) Belichtung einer benzolischen Lösung des Indens unter fast luftfreiem Stickstoff 69
d) Belichtung des Indens in Luft 70
3. Dunkel-Polymerisation bei höheren Temperaturen in Stickstoffatmosphäre 71
a) Bei 115—118° 71
b) Bei 130° 71
c) Bei 175—178° 71
d) Bei 190—200° 72
4. Verhalten des Indens gegen Jod 73
II. Polymerisationen der Zimtsäure 75
III. Polymerisationen einiger Derivate des 3-Ketopentadiens 76
A. Zur Photochemie des Dimethyl- und des Diäthylesters der sym. Ketopentadiendikarbonsäure 76
B. Zur Photochemie des Dibenzal- und des Dianisalacetons 78
Zusammenfassung 80

Allgemeiner Teil.

I. Polymere des Indens.

Einleitung.

Ähnlich dem Cyklopentadien[1]) und dem Styrole[2]) zeigt das Inden



Cyklopentadien Styrol Inden

große Neigung zur Polymerisation. Sowohl spontan, als auch begünstigt durch Licht, Wärme oder Katalysatoren, verwandelt es sich in zum Teil hochmolekulare Polymere, die sich von der Muttersubstanz sehr wesentlich unterscheiden. Allerdings darf nicht jedes so entstehende Reaktionsprodukt ohne weiteres als Polymeres angesprochen werden, da man beim Inden vor allem drei Richtungen spontaner und intermolekularer Reaktionen zu unterscheiden hat.

1. Autoxydation: Sie ist noch wenig untersucht. Weger und Billmann[3]) haben sie durch Analysen einiger weniger Reaktionsprodukte nachgewiesen.

2. Autoreduktion: Wie G. Kraemer und seine Mitarbeiter[4]) fanden, spaltet das Inden bei höherer Temperatur

[1]) H. Stobbe und F. Reuß: Ann. Chem. **391**, 151 [1912]; dort weitere Zitate.

[2]) H. Stobbe und G. Posnjak: Ann. Chem. **371**, 259 [1909]; H. Stobbe: Ann. Chem. **409**, 1 [1915].

[3]) Berl. Ber. **36**, 640 [1903].

[4]) Berl. Ber. **36**, 645 [1903]; vgl. H. Wieland: Ann. Chem. **392**, 129 [1912].

Wasserstoff ab, der andere Moleküle Inden zu Hydrinden reduziert, während sich zwei oder mehr der wasserstoffärmeren Molekülreste zu Truxen[1]) vereinigen:

$$2\,x\ C_9H_8 \longrightarrow x\ \underset{\text{Hydrinden}}{C_9H_{10}} + \underset{\text{Truxen}}{(C_9H_6)_x}$$

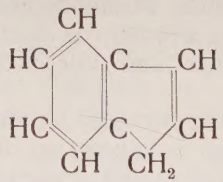
3. Polymerisation: Über den Verlauf der Polymerisation des Indens liegen nur einige qualitative Angaben vor. Sie stimmen alle darin überein, daß man leicht ein „Harz" erhält beim Belichten, beim Erhitzen und bei der Einwirkung von Säuren oder von Aluminiumchlorid. Nur zwei Polymere sind eingehender beschrieben, ein Diinden[2]) und ein hochmolekulares „Parainden"[3]).

Diese drei Reaktionsweisen sind wahrscheinlich bei fast allen polymerisierbaren Kohlenwasserstoffen, vor allem auch beim Cyklopentadien und beim Styrole anzutreffen.

Nach den eingehenden Untersuchungen Stobbes und seiner Schüler[4]) über die Polymerisationen dieser beiden Körper war es von besonderem Interesse, auch beim Inden die Polymerisationen gesondert von den beiden anderen Reaktionen zu verfolgen.

A. Das monomere Inden.

Vor 25 Jahren wurde das Inden von Kraemer und Spilker[5]) zum ersten Male aus dem Steinkohlenteere isoliert. Die Reduktion zum länger bekannten Hydrinden, die Oxydation zur Phtalsäure ließen seine Konstitution erkennen. Es ist der dem Indol zugrunde liegende Kohlenwasserstoff:



Seine Reindarstellung war mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Vor allem handelte es sich immer um die Trennung

[1]) Nach F. G. Kipping: J. Lond. Chem. Soc. **65**, 283 [1894 I] ist Truxen $(C_9H_6)_3$.

[2]) Weißgerber: Berl. Ber. **44**, 1438 [1911].

[3]) G. Kraemer und Spilker: Berl. Ber. **23**, 3276 [1890] und **33**, 2259 [1900].

[4]) Vgl. die Dissert. von Posnjak [1910], Reuß [1911], Lippold [1913], Dünnhaupt [1914].

[5]) Berl. Ber. **23**, 3276 [1890].

von seinen steten Begleitern, dem Cumaron und dem Methylcumaron. Sie wurde mit Hilfe der Pikrinsäure-Verbindung des Indens angenähert erzielt; doch war das Verfahren umständlich und schwierig. Perkin und Révay[1]) stellten aus der Hydrindenmonokarbonsäure, Kipping und Hall[2]) aus α-Hydrindaminhydrochlorid wohl ziemlich reines Inden her; aber technisch gangbar waren diese Wege natürlich nicht. Nach verschiedenen vergeblichen Vorversuchen von Kraemer und Spilker[3]) und von Boes[4]) gelang es endlich Weißgerber[5]), auf dem Wege über das Natrium-Inden den reinen Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlenteere zu isolieren, eine farblose, eigentümlich durchdringend teerig riechende Flüssigkeit.

Ueber ihre physikalischen Konstanten war man sich vorher lange uneinig gewesen. Perkin und Révay[6]) glaubten sogar, daß ihr synthetisches Inden mit dem aus Steinkohlenteer gewonnenen nicht identisch, sondern isomer sei, da Dichte, Molekular-Refraktion und -Rotation bei beiden verschieden waren. Doch weist Gennari[7]) mit Recht darauf hin, daß sie die Reinheit ihres Teer-Indens durch keinerlei Analyse belegen. Aus den zuverlässigsten Angaben von Spilker und Dombrowsky[8]) läßt sich die Molekularrefraktion nicht berechnen. Ich bestimmte sie, nachdem ich das mir zur Verfügung stehende Präparat als rein befunden hatte, und fand:

$M_\alpha = 38{,}36$. Berechnet für C_9H_8 $\overline{|4}$: 37,20.[9])

Da weder eine Alkylsubstitution im Benzolkerne, noch die Bildung eines Fünfringes optische Anomalien hervorrufen, kann man das Inden spektrochemisch dem β-Methylstyrole vergleichen. Die Exaltationen der beiden sind denn auch untereinander und von der des Styrols wenig verschieden.

Inden: $\Sigma_\alpha = +1{,}00$. β-Methylstryrol: $\Sigma_\alpha = +1{,}09$.[10])
(Styrol: $\Sigma_\alpha = +1{,}10$.)

Dementsprechend ist auch die Lichtabsorption des Indens und des Styrols sehr ähnlich. (Vgl. Kurventafeln S. 15 f.)

---

[1]) Berl. Ber. **26**, 2251 [1893].
[2]) J. Lond. Chem. Soc. **77**, 467 [1900 I.].
[3]) Berl. Ber. **33**, 2257 [1900].
[4]) Chem. Centr. 1901. II, 1348 und Chem. Centr. 1908. I. 469.
[5]) Berl. Ber. **42**, 569 [1909].
[6]) Berl. Ber. **26**, 2251 [1893].
[7]) Gaz. chim. **24**, 468 [1894. I.].
[8]) Berl. Ber. **42**, 573 [1909].
[9]) Berechnet mit den von Eisenlohr angegebenen Werten; vgl. dessen „Spektrochemie organischer Verbindungen", Enke, 1912, S. 48.
[10]) Ebenda, S. 124.

Das für Styrol nur angedeutete Band bei ca. $^1/\lambda = 3600$[1]) ist beim Inden bei ein wenig höherer Konzentration deutlicher ausgeprägt; dasselbe gilt für das bei starker Verdünnung auftretende flache Band im äußersten Ultraviolett.

Inden ist mit fast allen organischen Lösungsmitteln mischbar, besonders auch mit Alkohol. Darin hat man ein gutes Erkennungsmerkmal für ein reines, nicht polymerisiertes Präparat, da die Polymeren viel weniger löslich sind. Das gelbe Indenpikrat schmilzt nach Kraemer und Spilker[2]) bei 98°. Ich fand bei meinem Präparate den Schmelzpunkt 96°. Zu der Angabe jener Forscher, daß Indenpikrat sich an der Luft zersetzt, kann ich hinzufügen, daß es auch gegen Lösungsmittel sehr unbeständig ist.

Spontane Dunkelpolymerisation bei ca. 20°.

Weger und Billmann[3]) haben gefunden, daß Inden rasch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und dabei Flocken ausscheidet, die in Alkohol zum Teil unlöslich sind. Als sie ein Präparat, das vorher beim Versetzen mit Alkohol klar blieb, in evakuierten, zugeschmolzenen Gefäßen dunkel aufbewahrten, erhielten sie nach einiger Zeit doch Flocken auf Zusatz von Alkohol. Da auch polymeres Inden darin schwerlöslich ist, kann man über die Natur jener Ausscheidung nichts Eindeutiges sagen.

Besser als durch Evakuieren läßt sich jede Oxydation ausschließen, wenn man in einer indifferenten Atmosphäre, am besten in Stickstoff, arbeitet. Um also die reine spontane Dunkelpolymerisation untersuchen zu können, bewahrte ich das unter Stickstoff eingeschmolzene Inden bei Lichtabschluß im Thermostaten (ca. 20°) auf. Nach 2 Monaten war der Brechungsindex nur ganz wenig gestiegen, die Dispersion nur wenig gefallen. Der schwach gelbliche Inhalt blieb auf Alkoholzusatz klar. Hiernach verändert sich also Inden im Dunkeln bei Ausschluß des Sauerstoffs nur ganz langsam. Man kann es daher praktisch haltbar machen, indem man es in vor Licht geschützten, mit Stickstoff (oder Kohlendioxyd) gefüllten Gefäßen aufbewahrt.

---

[1]) Man findet sehr häufig derartige „Schwingungszahlen" als reziproke Angströmeinheiten bezeichnet; das ist aber nicht zutreffend. Die Wellenlänge $\lambda = 500\ \mu\mu$ z. B. beträgt $5 \cdot 10^{-4}$ mm oder 5000 A.-E. und entspricht der Schwingungszahl 2000, also doch $1 : (5 \cdot 10^{-4})$. Demnach sind die üblichen Schwingungszahlen reziproke Millimeter; sie geben die Zahl der Wellen auf der Strecke 1 mm an.

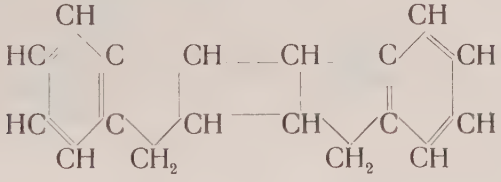
[2]) Berl. Ber. **23**, 3276 [1890].

[3]) Berl. Ber. **36**, 643 [1903].

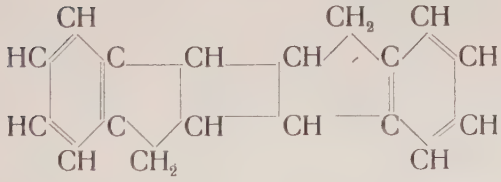
B. Diindene.

1. Die beiden ungesättigten Diindene.

Ein dimeres Inden, das man schon früher in einer Fraktion bei der Destillation des hochpolymeren „Paraindens“[1]) und in einem Nebenprodukte bei seiner Darstellung[2]) vermutet hatte, wurde erst jüngst von R. Weißgerber[3]) rein dargestellt. Er erhitzte Inden mit Eisessig oder mit etwa 50% iger Phosphorsäure. Die Vakuumdestillation des gereinigten Reaktionsproduktes ergab dann je nach der Dauer der Erhitzung mehr oder weniger monomeres Inden, in der Hauptsache aber ein bei 235—245° (16 mm) als hellgelbes Öl übergehendes Diinden. Es erstarrte zu kugeligen Drusen und schmolz bei 51°. Auch unter Atmosphärendruck destillierte dieses Produkt fast unzersetzt; nur wenig Inden wurde dabei durch Depolymerisation gebildet. Wegen seiner großen Beständigkeit gegen Oxydationsmittel sah Weißgerber dieses Diinden als gesättigt an und schrieb ihm eine der beiden folgenden Formeln zu:



oder:



Solche Konstitutionsformeln für ein beim Erhitzen mit verdünnten Säuren entstehendes Dimeres waren nun aber solange verdächtig, und in diesem speziellen Falle geradezu unwahrscheinlich, als kein stichhaltiger Beweis für sie erbracht wurde. Wäßrige Säurelösungen und Eisessig verwandeln nämlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle in

---

[1]) Berl. Ber. **33**, 2262 [1900]. Vgl. auch S. 20 dieser Diss.
[2]) Vgl. Weger, Z. angew. Chem. **22**, 345 [1909].
[3]) Berl. Ber. **44**, 1438 [1911].

ungesättigte Dimere,[1]) z. B. das Styrol[2]) in ein flüssiges Distyrol, dessen Konstitution als α, γ-Diphenyl-α-Buten erkannt worden ist:

$$C_6H_5 - CH = CH - CH - CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5$$

Das flüssige Distyrol addiert Brom, Wasserstoff, läßt sich leicht unter Bildung von Benzaldehyd oxydieren, und gibt bei längerem Kochen in der Hauptsache Toluol, Styrol und Cumol.

Da sich nun bei meinen bereits angeführten und bei den später zu beschreibenden Versuchen große Ähnlichkeit zwischen Inden und Styrol herausstellte, wäre es doppelt auffallend gewesen, wenn ein Verfahren, das hier ein ungesättigtes Distyrol liefert, dort ein gesättigtes Diinden erzeugt hätte. Ich untersuchte daher das Weißgerber'sche Diinden genauer.

Die Darstellung des Diindens nach den Angaben Weißgerbers gelang mir nur, wenn für ausgiebige Berührung der Säure mit der überstehenden Indenschicht gesorgt wurde. Wie Eisessig und Phosphorsäure dimerisierten auch Schwefel- und Salzsäure verschiedener Konzentrationen. Dabei ist bemerkenswert, daß die stärkeren Säuren rascher dimerisieren als die schwächeren. Bei sehr hohen Konzentrationen wirkt Schwefelsäure auch noch in anderer Weise ein. So wurde mit 60 % iger Schwefelsäure neben dem Diinden ein höhersiedender und demnach auch wohl höher polymerer Körper gebildet, in einem Mengenverhältnisse, das von der Erhitzungsdauer fast unabhängig war.

Daß die Dimerisation aber nicht, wie man vermuten könnte, nur eine Wirkung der Wasserstoffionen ist, läßt sich aus folgenden Versuchen erkennen: Zinkchlorid in konzentrierter wäßriger Lösung führte Inden ebenfalls, wenn auch langsam, in Diinden über, 33 % ige Aluminiumchloridlösung wirkte wie 60 % ige Schwefelsäure. Da nun diese Salzlösungen infolge der Hydrolyse auch freie Salzsäure enthalten, könnte man meinen, daß diese allein die Polymerisation bewirke. Das ist jedoch nicht der Fall, denn eine wäßrige Salzsäure von etwas höherer Konzentration als sie in der stärker hydrolysierten Aluminiumchloridlösung höchstens anzunehmen ist[3]), ruft für sich auch bei längerer Einwirkung keine Polymerisation hervor.

Das feste Diinden erhielt ich in zwei Modifikationen, von denen die eine bei 51°, die andere, durch Umkristallisieren

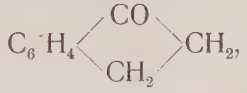
[1]) Zahlreiche Beispiele bei Dünnhaupt, Inaug.-Diss. Leipzig 1914.
[2]) Erlenmeyer, Ann. Chem. **135**, 122 [1865]; Erdmann, Ann. Chem. **216**, 187 [1883]. Stobbe und Posnjak, Ann. Chem. **371**, 259 [1909].
[3]) Das wurde aus den bei anderen Temperaturen und Konzentrationen gemessenen Daten geschlossen. Vgl. Abeggs „Handbuch der anorg. Chemie".

daraus entstehende, bei 57—58° schmilzt. Ihre ätherischen Lösungen zeigen verschiedene Lichtabsorptionen, auch im geschmolzenen und im dampfförmigen Zustande sind die beiden Diindene voneinander verschieden. Sie entfärben beide angenähert gleichschnell Brom ohne jede Bromwasserstoffentwicklung, sind also beide ungesättigt. Auch mit Permanganat reagieren sie mit etwa gleicher Geschwindigkeit. Ein chemischer Unterschied zeigte sich bisher nur in der Oxydation an der Luft, der das tieferschmelzende Präparat in viel stärkerem Maße unterliegt als das andere.

Wenn nun auch erst weitere Untersuchungen genauere Aufklärung über das Verhältnis dieser beiden Stoffe zueinander geben können, so läßt sich doch vorläufig vermuten, daß hier zwei Isomere vorliegen. Ich habe bisher nur das höherschmelzende eingehender untersucht.

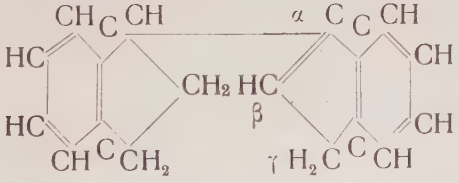
Durch Einwirkung von Brom entsteht daraus neben einem zähen, braunen Öl, das wohl durch gleichzeitige Polymerisation gebildet wird, ein weißes, kristallisiertes, bei 120—121° schmelzendes Dibromid von der Formel $C_{18}H_{16}Br_2$. Es spaltet unter dem Einfluß von Alkalien und bei der Vakuumdestillation das addierte Brom vollständig ab.

Gegen Permanganat ist dieses Diinden, ähnlich wie das Weißgerber'sche, verhältnismäßig beständig. Dagegen liefert es bei der Oxydation mit Chromsäure das α-Hydrindon,



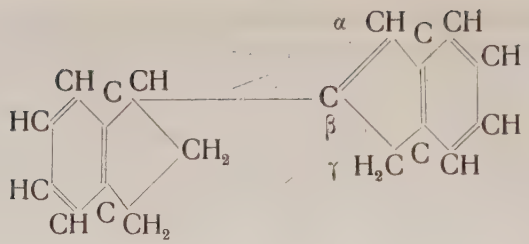
das zwar selbst auch leicht oxydabel ist[1]), jedoch unter geeigneten Bedingungen in hinreichender Menge gefaßt werden konnte.

Das Auftreten des α-Hydrindons beweist, daß in dem Diinden ein in α-Stellung substituierter Hydrindenkern vorhanden sein muß (ganz so wie im Distyrol ein Äthylbenzolrest). Demnach kommen für dieses Diinden nur die vier Konstitutionsformeln

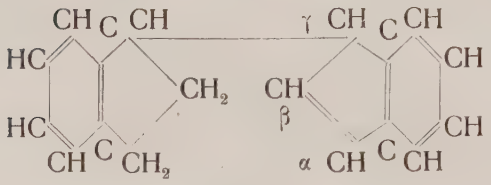


I

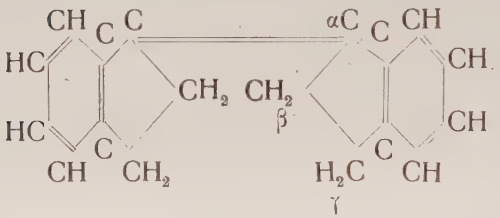
[1]) Die auch von Weißgerber hervorgehobene Beständigkeit des Diindens gegen Oxydationsmittel ist jetzt erklärlich: Das leichter oxydable primäre Oxydationsprodukt übt eine Schutzwirkung auf den Kohlenwasserstoff aus.



II



III



IV

in Betracht.

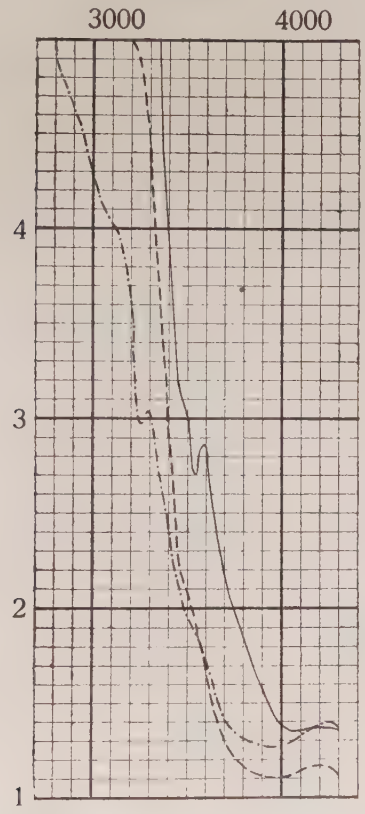
Nach I, II und III wäre das Diinden ein α, bezw. β, bezw. γ substituiertes Inden, nach IV aber ein Stilbenderivat. Nun zeigt die Absorption des Stilbens ein tiefes und fast über tausend Schwingungseinheiten reichendes Band, das sogar bei seinem gesättigten Dimeren ganz deutlich, wenn auch verändert, wiederkehrt. Diinden aber, und zwar in beiden Modifikationen, absorbiert ganz ähnlich dem Inden, weist also im wesentlichen eine Endabsorption auf, und erst bei geringen Konzentrationen ein ganz flaches Band. (Vgl. Tafeln I, II und III.[1]))

Das stimmt wohl überein mit einer der drei ersten Formeln, schließt aber die vierte Formel aus, die ohnehin schon aus Analogiegründen wenig wahrscheinlich war. Man hat nämlich öfter, und gerade auch beim Inden, die Beobachtung gemacht, daß Doppelbindungen eine ausgesprochene Tendenz haben, in Ringen zu

[1]) In den Tafeln sind als Abszissen die Schwingungszahlen, als Ordinaten die Logarithmen der Schichtdicken, bezogen auf $\frac{m}{10000}$ Lösungen eingetragen.

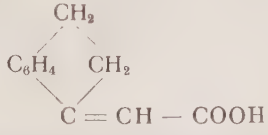
bleiben, ja in sie von außen hinein zu wandern, und zwar selbst unter Aufhebung von Konjugationen.[1])

Tafel I.



——— Inden
— — — Diinden, Fp. 57°—58° } in Äther
–.–.– Diinden, Fp. 51°

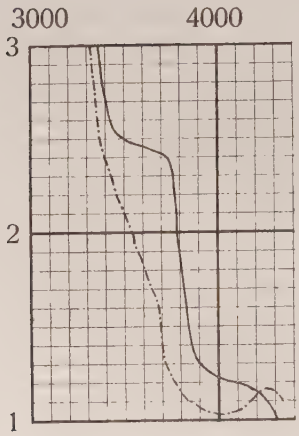
[1]) So fanden Thiele und Rüdiger, Ann. Chem. **347**, 276 [1906], daß Indenessigsäure nicht in die isomere Form



umlagerbar ist. Hantzsch und Zortmann, Ann. Chem. **392**, 322 [1912] haben es wahrscheinlich gemacht, daß Bindon nicht

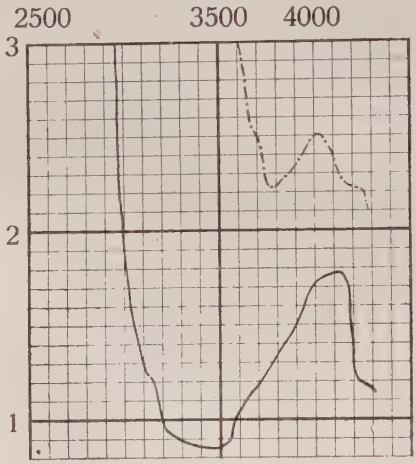
Zwischen den Formeln I und III einerseits und II andrerseits wurde eine Entscheidung auf folgendem Wege versucht. Wie ich feststellen konnte, läßt sich das Diinden reduzieren, und zwar wie das monomere Inden[1]) schon mit Natrium und Äthylalkohol.

Tafel II.



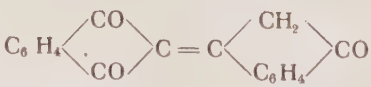
—— Styrol (nach Ebert)
—.—.— Flüssiges ungesättigtes Distyrol (nach Posnjak, Inaug.-Diss. Leipzig, 1910).

Tafel III.

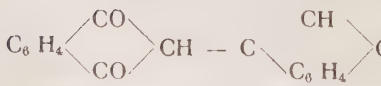


—— Stilben
. . . Gesättigtes Distilben (nach Dünnhaupt, Inaug.-Diss. Leipzig, 1914).

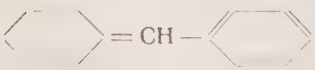
Das entstehende gesättigte Dihydrodiinden ($C_{18}H_{18}$) ist ein nur wenige Grade tiefer als Diinden siedendes, schwach gelbliches Oel von starker blauer Fluoreszenz. Bei seiner Oxydation



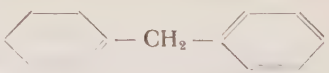
ist, sondern



Und nach v. Auwers und Treppmann, Berl. Ber. **48**, 1207 [1915] ist

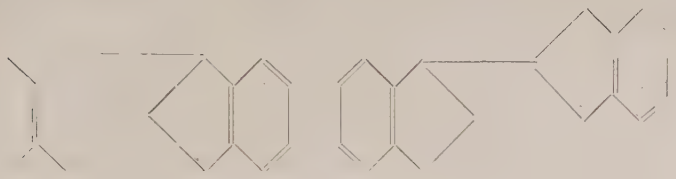


labil und geht leicht über in



[1]) G. Kraemer und A. Spilker, Berl. Ber. **23**, 3281 [1890].

mußte, wenn es sich von I oder III ableitete, nur α-Hydrindon, nach II aber α- und β-Hydrindon auftreten.



I bezw. III II

Leider war nun aber die Oxydation durch Chromtrioxyd so weitgehend, daß sich Ketone überhaupt nur in Spuren nachweisen ließen, und daß also aus dieser Reaktion keine weiteren Schlüsse gezogen werden konnten.

So muß zunächst die Entscheidung zwischen den 3 Formeln aufgeschoben werden. Bewiesen ist nur, daß das Diinden vom Schmelzpunkt 57 — 58° ungesättigt ist, und daß es ein durch α-Hydrindenyl substituiertes Inden darstellt. Damit stehen noch einige weitere Reaktionen in bester Übereinstimmung.

So bildet es ein Pikrat, dessen Unbeständigkeit an das ähnliche Verhalten des α-Methylindenpikrats[1]) anklingt. Schon die tiefrote Färbung, die beim Zusammengeben von Pikrinsäure- und Diindenlösungen eintritt, zeigt die Bildung des Pikrats an. Aber seine Isolierung begegnet Schwierigkeiten. Jedes Lösungsmittel zerlegt es, und das rein abgeschiedene Produkt zersetzt sich in kurzer Zeit, sobald die flüssige Phase (gebildet durch Lösungsmittel, gesättigt an den Komponenten, oder durch geschmolzene Anteile) verschwunden ist.[2])

Als substituiertes Inden sollte das Diinden auch noch weiter polymerisierbar sein. Tatsächlich wirkt auch konzentrierte Schwefelsäure unter Rotfärbung und gelinder Erwärmung ein. Dabei werden bräunliche, amorphe, gesättigte Produkte von wechselnden Schmelzpunkten gebildet. — Das Diinden addiert gasförmigen Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht, sondern wird dadurch offenbar polymerisiert. —

Nach den Befunden von Thiele[3]) oscilliert die Doppelbindung im Inden, derart, daß α- und γ-Substitutionsprodukte identisch werden. Hiernach würden also auch die für das Diinden (Fp. 57—58°) aufgestellten Formeln I und III zusammenfallen. Sucht man aber nach einer konstitutiven Darstellung der Isomerie

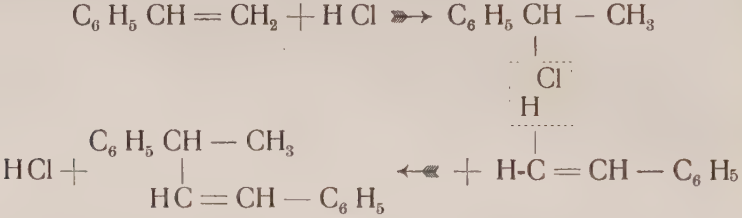
[1]) Roser, Ann. Chem. **247**, 159 [1880] und v. Miller u. Rhode, Berl. Ber. **23**, 1882 [1890].

[2]) Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei dem vom G. Reddelien untersuchten p-p¹-Dimethylstilben-pikrat; s. J. pr. Chem. **91**. 244 [1915].

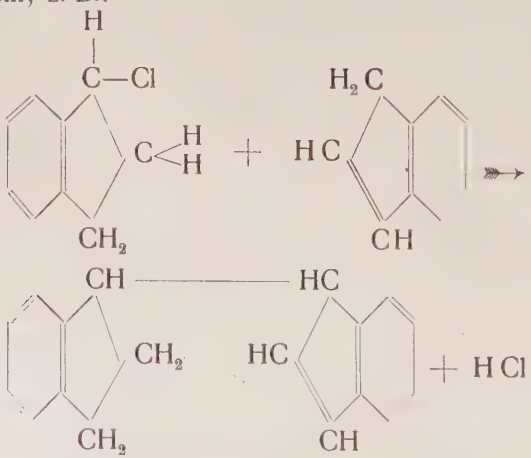
[3]) Ann. Chem. **347**, 260 [1906].

der beiden ungesättigten Diindene, so möchte man vermuten, daß sie eben gerade durch diese Formeln auszudrücken wäre. Ob eine solche Anschauung gerechtfertigt ist, soll durch später auszuführende Versuche geprüft werden.

Die beiden ungesättigten Diindene entstehen also ganz analog wie das ungesättigte Distyrol beim Kochen des Monomeren mit wäßriger Salzsäurelösung. Nach Wislicenus und Fittig verlaufen solche Reaktionen so, daß zuerst Chlorwasserstoff z. B. an das Styrol angelagert würde, und daß dann das Chloratom mit dem Wasserstoffatom eines zweiten Moleküls unveränderten Styrols wieder als Chlorwasserstoff abgespalten würde.



Man könnte einen solchen Reaktionsmechanismus auch bei der Diindenbildung annehmen wollen: Das Chlorwasserstoff-Additionsprodukt des Indens hat Weißgerber[1]) dargestellt; es enthält das Chlor in der α-Stellung. Würde es in der beschriebenen Weise reagieren, so entstände allerdings ein Diinden von einer der drei Formeln; z. B.:



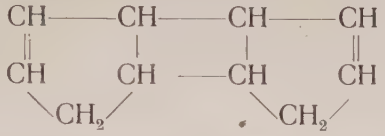
Nun wird aber α-Chlorhydrinden durch Spuren von Wasser zersetzt, wie sollte es sich dann mit wäßriger Salzsäure bilden

[1]) Berl. Ber. **44**, 1444 [1911].

können? Die zitierte Erklärung des Dimerisationsverlaufs erweist sich also als unhaltbar. Ein Ersatz für sie soll in den theoretischen Schlußbetrachtungen versucht werden.

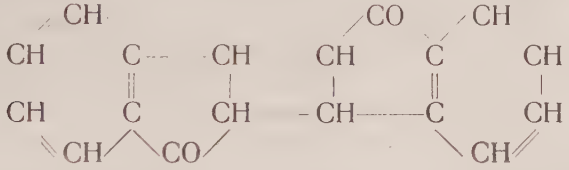
2. Gesättigtes Diinden.

Cyklopentadien verwandelt sich bei spontaner Polymerisation in ein gesättigtes Dimeres, für das Kraemer und Spilker[1]) folgende Konstitutionsformel annehmen:



Diesem Dicyklopentadien würde ein gesättigtes Diinden von der oben erwähnten, von Weißgerber fälschlich für das ungesättigte Diinden (Fp. 51°) angenommenen Formel, entsprechen.

Zur Gewinnung eines solchen gesättigten Diindens ging ich vom Truxon aus, das nach Manthey[2]) die Formel



hat.

Truxon liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink nach der für cyklische Ketone allgemein anwendbaren, von E. Clemmensen[3]) ausgearbeiteten Methode, in geringer Ausbeute ein gelbes, unzersetzt im Vakuum destillierendes Öl, dessen Analyse annähernd, und dessen Molekulargewichtsbestimmung gut auf die Formel $C_{18}H_{16}$ stimmte. Da die Materialbeschaffung ziemlich schwierig und weitere Reinigung mit der kleinen erhaltenen Menge nicht durchführbar war, begnügte ich mich mit den Feststellungen, daß dieses ölige Produkt Brom unter Bromwasserstoffentwicklung entfärbte, und daß es auf Zusatz von Pikrinsäure weder eine Farbreaktion, noch die Abscheidung eines Pikrates gab.

---

[1]) Berl. Ber. **29**, 552 [1896]. Vgl. dagegen: H. Wieland, Ann. Chem. **360**, 299 [1908] und S. Lebedew, Chem. Centr. 1914. I. 1407.

[2]) Berl. Ber. **33**, 3082 [1900]. Sein Molekulargewicht ist zwar noch nicht direkt bestimmt worden, wohl aber gibt es mit Zinkstaub und Eisessig ein Reaktionsprodukt $(C_9H_8O)_2$, das bei der Oxydation wieder in Truxon übergeht.

[3]) Berl. Ber. **46**, 1837 [1913] und **47**, 51, 681 [1914].

Dieses neue ölige Diinden ist also ganz verschieden von den beiden festen ungesättigten Diindenen und hat nach seiner Entstehung höchstwahrscheinlich die angegebene Konstitution eines R-Dihydrindenylens.

C. Hochpolymere Indene.

1. Durch Schwefelsäure, Aluminium-, Zink- und Calciumchlorid gebildete hochpolymere Indene.

Kraemer und Spilker[1]) haben gefunden, daß Inden durch konzentrierte Schwefelsäure polymerisiert wird. Als sie zu einer mit 80% Benzol verdünnten 65%igen Indenfraktion, die, wie oben erwähnt, reichliche Mengen Cumaron und Methylcumaron enthielt, langsam konzentrierte Schwefelsäure hinzufügten, entstanden unter Rotfärbung und lebhafter Temperatursteigerung feste Ausscheidungen. Die ersten Fällungen enthielten hauptsächlich das Cumaronharz, aus den späteren konnte ein weißes, bei 210° schmelzendes Harz isoliert werden, das in Benzol löslich ist, und das sehr angenähert die Zusammensetzung des Indens aufweist. Dieses als Parainden bezeichnete Harz wird auch bei der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Inden gebildet.

Das rohe, mit Schwefelsäure dargestellte Harz zersetzte sich bei ca. 340°. Neben den aus dem Cumaron und seinem Homologen stammenden Produkten destillierte zunächst zwischen 175 bis 190° eine Inden und Hydrinden enthaltende Fraktion über, dann zwischen 300—350° ein viskoses, blau fluoreszierendes Öl, in dem dimeres Inden vermutet, aber nicht nachgewiesen wurde. Die Depolymerisation des Paraindens schien danach in zwei Abschnitten zu verlaufen, zuerst würde monomeres, dann wahrscheinlich ein polymeres Inden gebildet. Daneben entstanden als Produkte der Autoreduktion Hydrinden und Truxen.

Nach einer beiläufigen Notiz von Weger[2]) soll das Parainden ein tetrameres Inden sein.

Läßt man eine mit Wasser verdünnte Schwefelsäure auf unverdünntes Inden einwirken, so verdoppelt sich, wie wir sahen, sein Molekulargewicht. Verdünnt man dagegen den Kohlenwasserstoff mit Benzol und wendet konzentrierte Schwefelsäure an, so wird nach Wegers Angabe das Molekulargewicht vervierfacht.

[1]) Berl. Ber. **23**, 3278 [1890], **33**, 2257 [1900]. Vgl. auch Berl. Ber. **33**, 3396 [1900] und Thiele, Ann. Chem. **347**, 249 [1906].
[2]) Z. angew. Chem. **22**, 345 [1909].

Hiernach war zu erwarten, daß durch Behandlung des weniger oder gar nicht verdünnten Indens mit reiner Schwefelsäure noch höher polymerisierte Produkte entstehen würden.

Meine Versuche ergaben das erwartete Resultat. Das aus unverdünntem oder aus hochprozentig gelöstem Inden mit 95 %iger Schwefelsäure erhaltene Harz ist nach häufigem Umfällen aus benzolischer Lösung mit Alkohol ein weißes, amorphes, geruchloses Pulver, das weder mit Brom, noch mit Permanganat reagiert. Sein recht unscharfer Schmelzpunkt schwankt bei verschiedenen Präparaten und nach verschiedenen Reinigungsversuchen innerhalb 220 und 280°. Auch das Molekulargewicht liegt, sowohl nach kryoskopischen, als auch nach ebullioskopischen Bestimmungen, zwischen weiten Grenzen, im wesentlichen zwischen $(C_9H_8)_{16}$ und $(C_9H_8)_{22}$. Wenn hiernach die physikalischen Daten des Polymeren auch nicht scharf bestimmt sind, so schwanken sie doch immer nur zwischen denselben charakteristischen Werten. Ich nenne dieses Polymere „Metainden".

Das Metainden verändert sich bei längerem Erhitzen auf 200° unter geringer Erhöhung des Molekulargewichtes nur wenig. Erst bei ca. 350° setzt unter gewöhnlichem Luftdruck oder im Vakuum eine langsame Depolymerisation ein. Dabei destilliert zuerst monomeres Inden über, und dann ein gelbliches Öl, das das ungesättigte Diinden enthält. Nach vierstündiger Destillation besteht der beträchtliche Rückstand zur Hauptsache aus einem hexameren Inden. Die Depolymerisation des Metaindens geht also in zwei scharf definierbaren Phasen vor sich: Zuerst wird monomeres Inden aus dem Metainden gebildet. Gleichzeitig verwandelt sich dieses aber in andere polymere Indene, die nun viel schwerer, hauptsächlich zu ungesättigtem Diinden depolymerisiert werden. Daraus, daß im Destillationsrückstande ein Hexa-Inden gefunden wurde, kann natürlich ein weiterer Schluß vorläufig nicht gezogen werden; vielleicht handelt es sich um ein Zufallsprodukt, da bei andern Erhitzungsdauern sehr wohl andere Polymere zu finden sein dürften.

Bei der nicht näher nach dieser Richtung untersuchten Depolymerisation des obengenannten Paraindens werden vermutlich ganz analoge Verhältnisse herrschen.

Viel empfindlicher als gegen Temperaturerhöhung allein ist das Metainden gegen die gleichzeitige Wirkung von Wärme und Druck. Erhitzt man es nämlich im geschlossenen Rohre auf wenig über 200°, so tritt nach einer Zeit, nach der beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke kaum eine Änderung hervorgerufen wurde, weitgehende Zersetzung ein.

Durch wochenlange Sonnenbelichtung wird das in Benzol gelöste Metainden nicht depolymerisiert.

In Berührung mit Aluminiumchlorid polymerisiert sich das Inden zu ähnlichen Produkten, wie durch konzentrierte Schwefelsäure. Die Reaktion verläuft aber weit träger. Noch langsamer wirkten Zink- und Calciumchlorid ein.

2. Photopolymerisation.

Weger und Billmann[1]) belichteten das oben erwähnte 65%ige Indenpräparat in evakuierten und zugeschmolzenen Glasröhren an der Sonne. Nach einiger Zeit entstand auf Zusatz von Alkohol zu der Reaktionsmasse eine stärkere Flockenbildung, als bei einem dunkel in sonst gleicher Weise aufbewahrten Inden. Bei Luftzutritt wurde das 65%ige Indenpräparat im Sonnenlichte zähflüssig und gelb und schied spontan sauerstoffreiche Flocken ab.

Guntz und Minguin[2]) berichten über das Verhalten des Indens im ultravioletten Lichte mit den Worten: „Inden verharzt, indem es sich wahrscheinlich polymerisiert". Ciamician und Silber[3]) stellten fest, daß ein unter feuchtem Sauerstoff an der Sonne belichtetes Inden Phtalsäure und vielleicht Homophtalsäure, als Hauptprodukt aber „Harze" lieferte.

Alle diese Versuche lassen bestimmte Schlüsse auf die Photopolymerisation des Indens nicht zu. Bei den Angaben von Weger und Billmann ist wegen der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, bei denen der anderen Forscher wegen der gleichzeitigen Oxydationsmöglichkeiten zweifelhaft, ob die „Harze" auch wirklich polymere Indene sind. Es galt also, den Einfluß des Lichtes auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Natur der gebildeten Photopolymeren festzustellen.

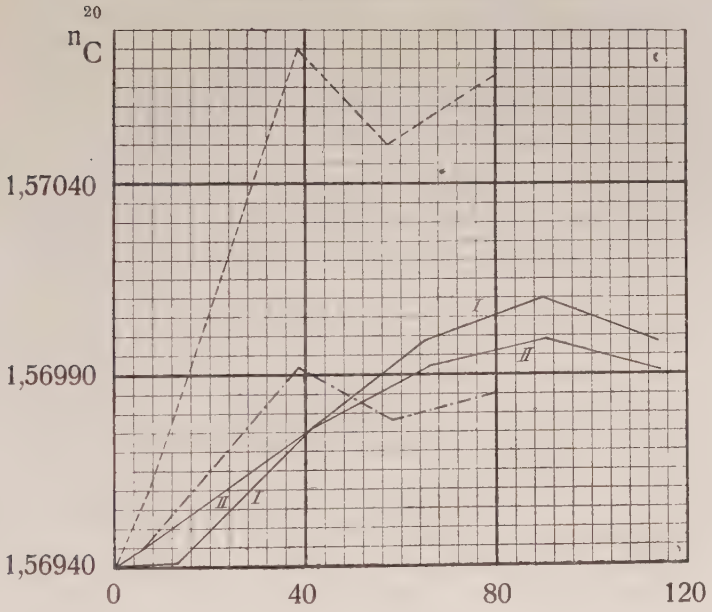
Ich untersuchte daher den Verlauf der Photopolymerisation an reinem Inden, das unter Stickstoff in Glasröhren eingeschmolzen und bei ca. 20° durch 2 Bogenlampen belichtet wurde. Und zwar diente als Kriterium der Zustandsänderung die Lichtrefraktion, die von Stobbe und seinen Schülern schon sehr häufig für ähnliche Versuche herangezogen worden ist. Der Brechungsexponent des Indens wuchs nur wenig, aber doch schneller als bei einem dunkel in sonst gleicher Weise aufbewahrten Inden. Damit ist die Beschleunigung der Indenpolymerisation durch das Licht festgestellt. Nimmt man für das kleine in Betracht kommende Intervall an, daß der Brechungsexponent proportional dem Polymerengehalte zunimmt, so läßt sich aus der in Tafel IV[4])

[1]) Berl. Ber. **36**, 642 [1903].
[2]) Comptes rend. **152**, 373 [1911].
[3]) Berl. Ber. **46**, 420 [1913].
[4]) Vgl. Tabellen auf S. 68 ff.

wiedergegebenen Kurve der Charakter der Polymerisationsreaktion erkennen. Nach einer anfänglichen „Induktionszeit", in der die Reaktion anomal langsam vor sich geht, folgt eine normale, dem Massenwirkungsgesetze gehorchende, nicht autokatalytische Bildung der Polymeren.

Tafel IV.

Photopolymerisation bei 19—21°.



➳ Belichtungsstunden.

——— Belichtung in Stickstoff
_ Belichtung in Luft } nach gleichen
_.._.. Dunkel in Luft gleichartig aufbewahrt } Zeitintervallen.

Durch etwa einjährige Belichtung des Indens unter Stickstoff an der Sonne bildeten sich nur verhältnismäßig geringe Mengen eines achtfach und eines sechzehnfach polymeren Indens, von denen das letztere als identisch mit dem Metainden angesehen werden kann.

Wurde das Inden nicht in einer reinen, sondern in einer Spuren von Luft enthaltenden Stickstoffatmosphäre dem Sonnenlichte ausgesetzt, so war nach einem Jahre das Molekulargewicht des braun gewordenen Präparates beträchtlich höher als bei dem ganz luftfrei belichteten Inden; dementsprechend war auch die

relative Menge der ganz ähnlichen Polymeren größer. Daraus ergibt sich eine katalytische Beschleunigung der Polymerisation durch Spuren von Sauerstoff. Bei Verwendung einer 50 %igen benzolischen Lösung des Indens statt reinen Indens ist dieser Effekt sehr viel geringer.

Unter Luft belichtetes Inden schied nach baldiger Gelbfärbung kristalline Flocken aus. Der Brechungsexponent der Flüssigkeit nahm verhältnismäßig rasch zu, was nach dem eben erwähnten Versuchsergebnisse wohl eher durch stärkere Polymerisation, als durch den Einfluß von gelösten Oxydationsprodukten zu erklären sein dürfte.

Vergleichen wir nun die Resultate dieser Versuche mit den in der Literatur bisher beschriebenen. Was nach diesen nur vermutet werden konnte, ist jetzt nach gewissen Richtungen hin exakt festgestellt: Das Licht beschleunigt die Polymerisation des Indens, die Anwesenheit von Sauerstoff vergrößert den Effekt. Ob aber die „Harze" der verschiedenen Forscher identisch sind mit den von mir erhaltenen Polymeren, bleibt noch unentschieden.

3. Dunkelpolymerisationen bei höheren Temperaturen.

Weger und Billmann[1]) erhielten nach zwanzigstündigem Kochen ihres 65 %igen Indenpräparates außer einer geringen Menge Truxen ein „Harz" in 30 %iger Ausbeute. Später erwähnt Weger[2]) noch, daß dieses Harz identisch mit dem tetrameren Inden sei, das durch Behandeln verdünnter Indenlösungen mit Schwefelsäure gebildet wird.

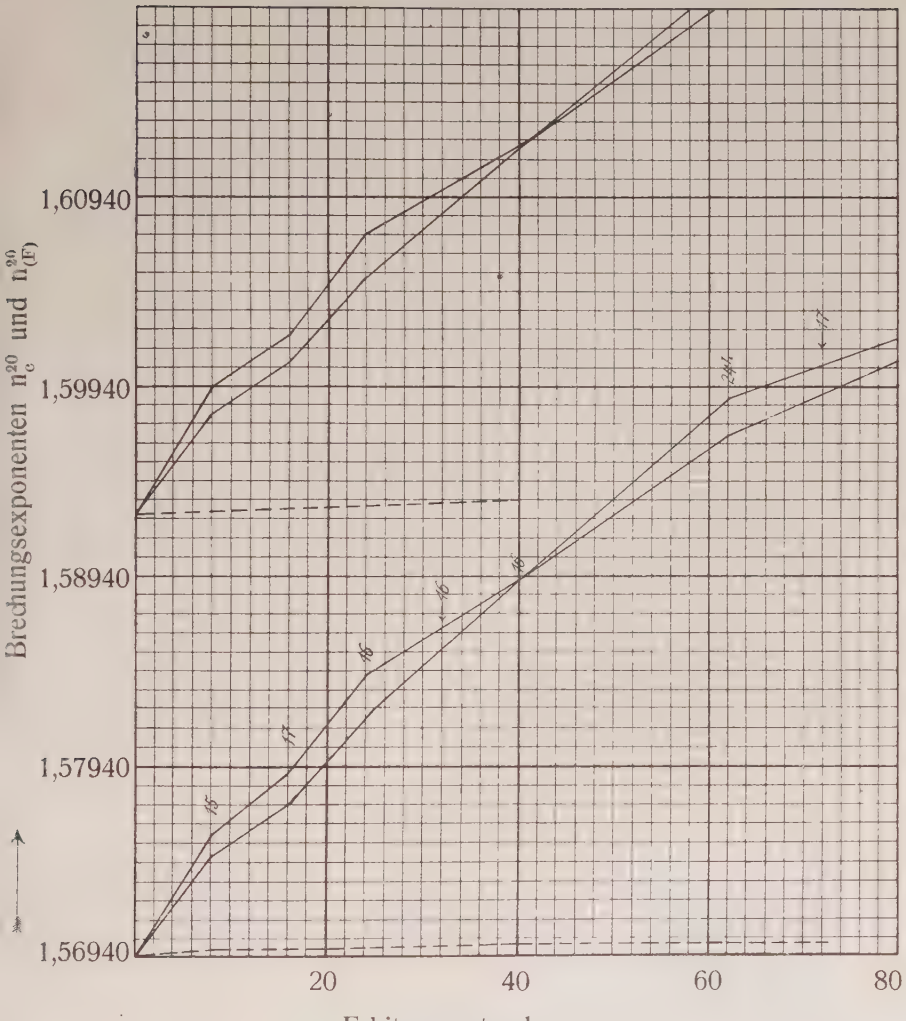
Diese Versuche lassen erkennen, daß die Polymerisation durch Erwärmen beschleunigt wird. Näheres über diese Reaktion ließ sich natürlich nur mit reinem Inden bei verschiedenen Temperaturen ermitteln.

Zur refraktometrischen Verfolgung des Reaktionsverlaufs verwandte ich wieder ein unter Stickstoff in Glasröhren eingeschmolzenes Inden. Bei 115—118° änderte sich der Brechungsexponent nur sehr langsam, nach 78 Stunden etwa um so viel wie nach 113stündiger Belichtung bei 20°. Dagegen wuchs bei ca. 178° der Exponent so rasch, daß er schon nach 8 Stunden den Wert des ein Jahr lang an der Sonne belichteten Präparates erreichte. Nach längerem Erhitzen trat gleichzeitig mit einer intensiven Gelbfärbung eine Abnahme der Dispersion ein. Die Geschwindigkeit der Exponentenänderung sinkt allmählich (vgl. Tafel V.[3]).

[1]) Berl. Ber. **36**, 643 [1903].
[2]) Z. angew. Chem. **22**, 345 [1909].
[3]) Dazu Tabellen auf S. 71.

Tafel V.

Polymerisation bei höheren Temperaturen.



Bei 115—118°.

Bei 175—178°. Die Zahlen an der Kurve bedeuten die Anzahl der Stunden, die zwischen den Erhitzungszeiten liegen.

Bei 190—200° verwandelte sich Inden nach 90 Stunden in eine kolophoniumartige Masse, die nur noch wenig monomeres Inden enthielt. Abgesehen von einer geringen Menge Truxen bestand dieses Harz aus einem Gemisch mehrerer Polymerer des Indens, deren geringe Löslichkeitsunterschiede keine vollständige Trennung ermöglichte. Das höchstschmelzende und danach wohl höchstpolymere Produkt erwies sich als ein zwölffach, ein anderes als ein achtfach polymeres Inden.

Wie im Lichte, entstehen also beim Erhitzen mehrere Polymere. Dadurch war es leider vorläufig unmöglich gemacht, die Zusammensetzung der refraktometrierten Indenpräparate durch Vergleich mit Indenlösungen von bekanntem Polymerengehalte zu ermitteln.

Das beim Erhitzen im geschlossenen Rohre entstehende höchstmolekulare Polymere erreicht nicht das Molekulargewicht des höchsten Licht-Polymeren. Das war zu erwarten, da dieses Lichtprodukt dem Metainden glich, und dieses sich ja bei der Druckerhitzung zersetzt. Andererseits unterscheiden sich aber die Produkte dieser Zersetzung des Metaindens in Löslichkeit und Färbung ganz wesentlich von den aus monomerem Inden bei der Druckerhitzung erhaltenen Polymeren; die ähneln vielmehr demjenigen Polymeren, das bei der Vakuumdestillation des Metaindens im Kolbenrückstande gefunden wurde.[1])

Ein Vergleich meiner Ergebnisse mit denen von Weger zeigt wieder, zu wie verschiedenen Polymeren des Indens man bei nur wenig veränderten Arbeitsbedingungen gelangen kann. Ein Körper von den Eigenschaften des „Paraindens", das beim Kochen des Indens als Hauptprodukt auftritt, war beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf wenig über den Siedepunkt nicht entstanden.

4. Polymerisationen durch Jod.

Aus Versuchen von Richard Meyer ist nur bekannt,[2]) daß das Inden mit Jod allmählich fest wird, und daß es mit wäßriger Jod-Jodkaliumlösung eine dicke Emulsion liefert.

Bei der Wiederholung der letzteren Reaktion konnte ich aus dem in festem Zustande erhaltenen Reaktionsprodukte zwei jodhaltige amorphe Substanzen isolieren. Die eine erwies sich als ein Jodsubstitutionsprodukt eines hochpolymeren Indens von der Formel $C_{10^8}H_{95}J$, das Jod-dodeka-inden genannt sei. Seine außerordentlich geringe Neigung, das Jod wieder abzuspalten,

[1]) Vgl. S. 21.
[2]) Berl. Ber. **45**, 1629 [1912].

bestätigt diese Auffassung. Die leichterlösliche und tiefer schmelzende Substanz enthielt so wenig Jod und dieses auch so fest gebunden, daß es offenbar ein durch das oben beschriebene Jodid verunreinigtes polymeres Inden darstellt.

Durch wäßrige Jod-Jodkaliumlösung wird also Inden in hochmolekulare Polymere übergeführt und gleichzeitig zum Teil jodiert.

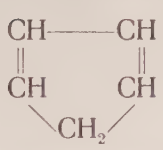
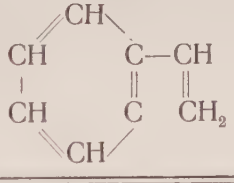
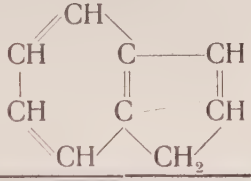
Im Sonnenlichte wurde das Inden durch benzolische Jodlösungen zumeist in jodhaltige Harze verwandelt. Bei Luftausschluß wurde wohl $^1/_{200}$, aber noch nicht $^1/_{100}$ der für das Indendijodid berechneten Menge des Halogens vollständig gebunden. Hierbei schied sich unter gewissen Bedingungen ein kristallines Jodid ab, wahrscheinlich das Indendijodid.

Auch auf einige andere ungesättigte Körper wirkt das Jod in prinzipiell ähnlicher Weise ein. So fanden Stobbe und Reddelien,[1]) daß Fulgide im Lichte nur einen kleinen Bruchteil des für ein Mono- oder Dijodid berechneten Jods aufnahmen, und daß sie im Dunkeln jodhaltige Harze bildeten.

D. Vergleich der Polymerisationen des Indens mit denen des Styrols und des Cyklopentadiens.

Die bisher beschriebenen Untersuchungen ermöglichen zwar noch keinen ganz vollständigen, aber doch einen sehr tiefgehenden Vergleich der Polymerisationen des Cyklopentadiens, Styrols und Indens.

1. Vergleich der Monomeren.

	Cyklopentadien	Styrol	Inden
			
Physikalisch.	Farblose Flüssigkeit. sehr stark durchdringend riechend.	Farblose Flüssigkeit, aromatisch riechend.	Farblose Flüssigkeit, eigentümlich teerig riechend.
	Sdp. 41,5 – 42° [2])	Sdp. 144,5° [3])	Sdp.$_{761}$ 182,2-182,4° (korr.)[4]) Fp. — 2°. [4])
	d_{15}^{15} 0,81500; $d_{4}^{18,6}$ 0,80475[5])	d_{4}^{4} 0,9329; d_{15}^{15} 0,9234[6])	d_{15}^{15} 1,0002 [4]) d_{4}^{20} 0,9915 [7])

[1]) Vgl. G. Reddelien, Inaug.-Diss. Leipzig 1908; dort weitere Zitate. [2]) Stobbe u. Reuß, Ann. Chem. **391**, 154 [1912]. [3]) Stobbe, Ann. Chem. **409**, 2 [1915]. [4]) Spilker und Dombrowsky, Berl. Ber. **42**, 573 [1909]. [5]) Kraemer u. Spilker, Berl. Ber. **29**, 553 [1896]. [6]) Perkin, J. Lond. Chem. Soc. **69**, 1246 (1896). [7]) Diese Diss. S. 50.

	Cyklopentadien	Styrol	Inden
Physikalisches	n_c^{20} 1,44113; n_F^{20} 1,45380. [2] $n_D^{18,6}$ 1,4446 [5]	n_c^{20} schwankt zwischen etwa 1,53948 und 1,53502. [3]	n_c^{20} 1,56940 [7] $n_D^{18,5}$ 1,5773 [4]
	Kontinuierliche Endabsorption, Grenze bei 10 mm $\frac{n}{100}$ ca. $^1/\lambda$3900.	Kontinuierliche Endabsorption mit Andeutung eines Bandes bei 50 mm $\frac{n}{1000}$. Bei 10 mm $\frac{n}{100}$ liegt die Absorptionsgrenze bei $^1/\lambda$ 3400.	Endabsorption mit kleinem Bande bei 10 mm $\frac{n}{100}$; Grenze bei 10 mm $\frac{n}{100}$ ca. 3500.
	Mischb. m. Alkohol usw.	Mischb. m. Alkohol usw.	Mischbar mit Alkohol usw.
Chemisches	Dimerisation rascher als Oxydation an der Luft (bei Zimmertemperatur) [8]	Oxydiert sich sehr langsam an der Luft.	Oxydiert sich stark an der Luft.[9]
	Chlor, Brom, HCl werden schrittweise angelagert.[10]	Chlor, Brom, Jod [11] werden angelagert.	Chlor,[12] Brom,[13] HCl u. HOCl[14] werden angelagert. Jod wirkt polymerisierend und substituierend.[15]
	Verdünnte Säuren und Alkalien wirken verharzend.[10]	Eisessig-Schwefelsäuregemisch[16] polymerisiert bei gewöhnlich. Temperatur, verdünnte Salzsäure[17] beim Kochen zu ungesättigtem Distyrol.	Eisessig, verdünnte Säuren und gewisse Salzlösungen bilden ungesättigtes Diinden.[18]
	Conc. H_2SO_4 od. HNO_3 wirken explosionsartig ein.[10]	Conc. H_2SO_4 bewirkt starke Polymerisation.[19]	Conc. H_2SO_4 wird unter besond. Bedingungen addiert; sonst bewirkt sie unter lebhafter Rotfärbung und Erwärmung die Bildung hochmolekularer Polymerer.[20]
	Kein Pikrat	Kein Pikrat	Gelbes Pikrat, Fp. 96°, leicht zersetzlich.[20]

[8]) Dünnhaupt, Diss. Leipzig, 1914, S. 62.
[9]) Weger u. Billmann, Berl. Ber. **36**, 642 [1903].
[10]) Vgl. Zitat [5]) und Weger, Z. angew. Chem. **22**, 343 [1909].
[11]) Dünnhaupt, Diss. Leipzig 1914, S. 13.
[12]) Spilker, Berl. Ber. **26**, 1541 [1893].
[13]) Spilker u. Dombrowsky, Berl. Ber. **42**, 573 [1909].
[14]) Weißgerber, Berl. Ber. **44**, 1444 [1911].
[15]) Diese Diss., S. 27.
[16]) Königs u. Mai, Berl. Ber. **25**, 2658 [1892].
[17]) Erlenmeyer, Ann. Chem. **135**, 122 [1865].
[18]) Vgl. Zitat [14]) und diese Diss. S. 12.
[19]) Berthelot, Bull. soc. chim. [2] **6**, 294 [1866].
[20]) Kraemer u. Spilker, Berl. Ber. **23**, 3277 [1890]; **33**. 2257 (1900); ferner Weger, Z. angew. Chem. **22**, 345 [1909] und diese Diss. S. 10 und 51.

	Cyklopentadien	Styrol	Inden
Dunkelpolymerisation bei verschiedenen Temperaturen.	Bis zu 100° wird hauptsächlich das Dicyklopentadien, $C_{10}H_{12}$, gebildet. — 80°: nach 4 Std. keine meßbare Polym. — 15°: Nach 2 Std. 5% $C_{10}H_{12}$, wie bei + 20°: nach 10—12 Min. Nach ca. 700 Std. 99% $C_{10}H_{12}$ sowohl in Luft wie in CO_2. „Die Reaktion setzt gleich zu Anfang mit großer Geschw. ein, um sich in den späteren Stadien ... zu verlangsamen." (S. 167) + 65°: nach 3 Std. ca. 70%, nach 6 Std. ca. 87% $C_{10}H_{12}$. + 80°. nach 6 Std. 94% $C_{10}H_{12}$ + 100°: nach 2 Std. 98% $C_{10}H_{12}$. Bis 100°: $\frac{k_{T+10}}{k_T} = 2$ Bei 135° entstehen Polycyklopentadiene. Vgl. Stobbe und Reuß, Ann. Chem. **391**, 151 [1912].	Die Polym. führt zu dem Metastyrol. 35° und 100°: „Die Polymerisationsreaktion des frisch destillierten Styrols hat in ihren Anfangsstadien eine kleinere Geschw. als später; sie ist daher anormal und in die Gruppe ... der autokatalytischen Prozesse einzureihen." (S. 1) 35°: nach 600 Std. ist n_c^{20} 1,53875 (5% Metastyrol). 100°: nach 3 Std. ist n_c^{20} 1,53920. Eine thermische Nachwirkung macht sich etwa 1 Std. nach dem Erhitzen bemerkbar. Vgl. Stobbe, Ann. Chem **409**, 1 [1915].	Nur die bei hohen Temperaturen entstehenden Produkte sind untersucht. Stickstoffatmosphäre. 19—21°: Sehr geringe Polymerisation. 115—118°: Reaktion wenig schneller; nach 24 Std. ist der Exponent des 2 Monate bei 20° gehaltenen Indens erreicht. 175—178°: Rasche Polym. Die Geschwindigkeit der Änderung des Exponenten nimmt allmählich ab. Nach 78 Std. Erhitzung ist das Molekulargewicht von 116 auf 177 gestiegen. 190—200°: Nach 90 Std. wird es kolophoniumartig unter Bildung mehrerer Polymerer, z. B. $(C_9H_8)_8$ und $(C_9H_8)_{12}$, und wenig Truxen. Vgl. diese Diss., S. 10 und S. 24 f.
Photopolymerisation	Produkt: Dicyklopentadien. Durch das Licht der Bogenlampe oder der Sonne hinter Glasfenster, in Luft oder in CO_2,[1]) sowie durch Bestrahlung mit der Quecksilberlampe hinter Quarz[2]) nur geringe Beschleunig. [1]) Vgl. Stobbe und Reuß, loc. cit., [2]) Dünnhaupt, Diss. S. 57.	Produkt: Metastyrol. Bei Anwesenheit der Luft durch eine Quecksilberlampe im Quarzrohre bei ca. 31° bestrahlt. „Geringe Polymerisationsgeschw. im Anfang .., plötzliche Zunahme in den späteren Stadien der Reaktion (wenigstens für die Zeit bis zu 150 Std.), ... große Beschleu-	Produkt: Hochpolymere Indene, $(C_9H_8)_8$ u. $(C_9H_8)_{16}$. Geringe Beschleunigung der Polymerisation beim Belichten durch Bogenlampen unter Stickstoff; größere Beschleunigung bei Anwesenheit geringer Sauerstoffmengen; Verringerung dieses Effektes in benzolisch. Lösungen. Vgl. diese Diss. S. 22 f.

	Cyklopentadien	Styrol	Inden
Photopolymer.	der Reaktion. Z. B. nach 7 Std. 40 Min. ultraviolett belichtet: dunkel: n_c^{20} 1,45369; 1,45258 n_F^{20} 1,46618; 1,46508	nigung der Polymerisation durch das Licht, . . große photochemische Nachwirkung.“ — Vgl. Stobbe, Ann. Chem. **409**, 6 [1915].	

2. Vergleich der Dimeren.

a) Ungesättigte Dimere,

die konstitutiv als Substitutionsprodukte der Monomeren aufzufassen sind, kennt man nur vom Inden und Styrol, nicht aber vom Cyklopentadien.

	Ungesättigtes Diinden α-Hydrindenyl-α, bezw. β oder γ-Inden	Ungesättigtes Distyrol α, γ - Diphenyl - α - Buten
Bildung aus dem Monomeren.	Durch Einwirkung von Eisessig, wäßriger Phosphor-,[1]) Salz- und Schwefelsäuren und wäßriger Aluminium- u. Zinkchloridlösungen bei Siedetemperatur, von Salzsäure auch bei Zimmertemperatur.[2])	Durch Einwirkung eines Eisessig-Schwefelsäuregemisches bei gewöhnlicher,[3]) von wäßriger Salzsäure bei erhöhter Temperatur.[4])
Bildung durch Depolymerisation.	1. Vermutlich aus tetramerem Inden bei der Zersetzung durch Destillation.[5]) 2. Bei der Destillation des Metaindens.[6])	Nach einer vereinzelten Angabe[7]) bei der Destillation des Metastyrols.
Physikalisches	Farblose Kristalle, Fp. 51°. Beim Umkristallisieren übergehend in ein wahrscheinlich isomeres Diinden vom Fp. 57–58°. Die Schmelzen fluoreszieren blau. Beide Körper geruchlos.[2]) Beide destillieren unter Luftdruck bei ca. 340–350° mit geringer Depolymerisation, im Vakuum bei 235—245°$_{16}$ unzersetzt.	Farbloses, blau fluoreszierendes Öl.[8]) Sdp. 310—312°; geringer hochsiedender Rückstand.[8])

[1]) Weißgerber, Berl. Ber. **44**, 1438 [1911].
[2]) Diese Diss. S. 12 ff. u. 52 ff.
[3]) Königs und Mai, Berl Ber. **25**, 2658 [1892].
[4]) Erlenmeyer, Ann. Chem. **135**, 122 [1865].
[5]) Kraemer u. Spilker, Berl. Ber. **33**, 2260 [1900].
[6]) Diese Diss. S. 21.
[7]) Krakau, Berl. Ber. **11**, 1260 [1878].
[8]) Erdmann, Ann. Chem. **216**, 180 [1883].

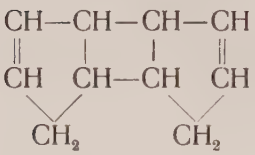
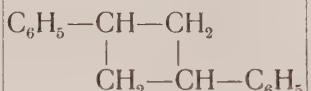
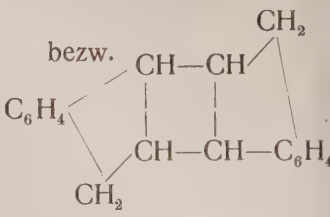
	Ungesättigtes Diinden	Ungesättigtes Distyrol
Physikalisches	Molekulargewicht: kryoskopisch in Eisessig; gef. 225, 235, 243,[1]) ber. 232. Beide Körper haben eine etwas stärkere Lichtabsorption als das Monomere bei gleicher molekularer Konzentration.[2]) Schwer löslich in verd. Alkohol, verd. Eisessig; leichtlöslich in Äther, Chloroform, Benzol usw.	Molekulargewicht ebullioskopisch in CCl_4; gef. 200, 204, 206; ber. 208.[3]) Absorptionsgrenzen gegenüber dem Monomeren ebenfalls nach Rot verschoben.[3])
Chemisches	Beide Körper oxydieren sich an der Luft; der bei 57—58° schmelzende wird von Permanganat sehr weitgehend, von Chromtrioxyd zum Teil zu α-Hydrindon oxydiert.[2]) Brom wird von dem bei 57—58° schmelzenden Diinden zu einem kristallisierten Dibromid, Fp. 121°, addiert.[2])	Oxydiert sich langsam an der Luft.[4]) Durch Chromsäure - Schwefelsäure-Gemisch entsteht Benzaldehyd.[3]) Brom wird addiert; das kristallisierte Dibromid schmilzt bei 102°.[3])
	Reduktion: Durch Natrium und Äthylalkohol entsteht ein öliges Dihydrodiinden, $Sdp._{20}$ 225—226°.[2]) Pikrat: In reinem, festem Zustande nicht beständig; Schmelze tiefrot.[2])	Reduktion: Mit Phosphor und HJ nach 8 Stdn. bei 250° öliges Dihydrid, Sdp. 295°.[3]) Kein Pikrat bekannt.
Weitergehende Polymerisation.	Sehr wahrscheinlich durch conc. H_2SO_4 und gasförmigen HBr.[2])	Unbekannt.

b) Dimere, die durch gegenseitige Absättigung zweier Doppelbindungen der beiden Moleküle entstehen,

sind nunmehr von allen drei Kohlenwasserstoffen bekannt. Allerdings ist das entsprechende gesättigte Diinden bisher nicht bei der Polymerisation des Monomeren beobachtet worden, womit aber die Möglichkeit einer solchen Entstehung noch nicht aus-

[1]) Weißgerber, Berl. Ber. **44**, 1438 [1911].
[2]) Diese Diss. S. 13 ff.
[3]) Stobbe und Posnjak, Ann. Chem. **371**, 259 [1909].
[4]) Dünnhaupt, Diss. S. 13.

geschlossen erscheint. Das gesättigte Distyrol entsteht nach den bisherigen Untersuchungen wenigstens auf dem Umwege über das Dijodid aus dem Styrole. Nur das hierher gehörige Dicyklopentadien ist ein Produkt der spontanen Polymerisation; es nimmt auch in seinem sonstigen Verhalten eine Sonderstellung ein.

	Dicyklopentadien	Gesättigtes Distyrol	Gesättigtes Diinden
			
Bildung	Durch spontane Polymerisation bei Temperaturen bis zu 100°. [1])	Durch Erhitzen des Styroldijodids auf 200–250° [2])	Durch Reduktion d. Truxons mit amalgamiertem Zink und Salzsäure. [3])
Physikalisches	Farblose Kristalle, Fp. 32,5° Sdp. 170° unter Zersetzung [4]) Sdp.$_{24}$ 70°. [1]) — d_4^{33} 0,9766. [5])	Schwach gelbliches Öl, Sdp. 300—305° unter geringer Zers., Sdp.$_{12}$ 140 bis 150°. [2])	Hellgelbes Öl, Sdp.$_{20}$ ca. 205°. [3])
	n_C^{20} 1,51047; n_F^{20} 1,52181 [5])		
	Lichtabsorption gegen die des Monomeren stark nach Ultraviolett verschoben. [6])		
	Kampferartig riechend. [4]).		Geruchlos.
	Löslich in Alkohol, Ligroin usw.		Schwerlöslich in Alkohol, Eisessig. Leichtlöslich in Benzol, Chloroform usw.

[1]) Stobbe und Reuß, Ann. Chem. **391**, 151 [1912].
[2]) Dünnhaupt, Inaug.-Diss. Leipzig 1914, S. 13.
[3]) Diese Diss. S. 62.
[4]) Weger, Z. angew. Ch. **22**, 343 [1909].
[5]) Kraemer und Spilker. Berl. Ber. **29**, 558. [1896].
[6]) F. Reuß, Inaug.-Diss. Leipzig 1911, S. 51.

	Dicyklopentadien	Gesättigtes Distyrol	Gesättigtes Diinden
Physikalisches	Dampfdichte: Gef. 4,39; 4.57. Ber. 4,57.[1])	Molekulargewicht: Kryoskopisch in Benzol, gef. 215; ber. 208.[3])	Mol.-Gew.: Kryoskopisch in Benzol, gef. 241; ber. 232.[3])
Chemisches	Oxydiert sich rasch an der Luft. Von Halogenen und Schwefelsäure energisch angegriffen. Durch Natrium und Alkohol nicht reduzierbar.[4])	Gegen Brom und Permanganat gesättigt, bei der Oxydation mit Chromsäure kein Benzaldehyd.[2])	Gegen Brom und Permanganat gesättigt. Bildet kein Pikrat.[3])
Depolymerisat.	Vorsichtig erhitzt, bei 155—167°.[5])	Unentschieden.	Nicht beobachtet.
Weitergehende Polymerisation	Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck[5]) und im geschlossenen Rohre,[6]) zu Körpern von butterartiger Konsistenz.		

3. Vergleich der Tetrameren.

Trimere Polymerisationsprodukte sind von keinem der drei Körper bekannt. Tetramere sind von Inden und Styrol beschrieben, existieren möglicherweise aber auch vom Cyklopentadien.

	Tetra-Inden (Para-Inden)[7])	Tetra-Styrol[8])
Bildung	Durch Einwirkung von conc. H_2SO_4 auf verdünnte benzolische Indenlösungen. Durch Erhitzen am Rückflußkühler.	Durch Erhitzen des Styroldijodids auf 280—330°.

[1]) Roscoe, Ann. Chem. **232**, 348 [1886].
[2]) Dünnhaupt, l. c. S. 66.
[3]) Diese Diss. S. 62.
[4]) Kraemer u. Spilker, l. c.
[5]) Stobbe u. Reuß, l. c.
[6]) Kronstein, Berl. Ber. **35**, 4151 [1902].
[7]) Kraemer und Spilker, Berl. Ber. **33**, 2260 [1900] und Weger, Z. angew. Chem. **22**, 345 [1909].
[8]) Dünnhaupt, Inaug.-Diss. Leipzig, S. 66 f.

	Tetra-Inden (Para-Inden)	Tetra-Styrol
Physikalisches	Weißes Harz. Fp. 210°. Bei ca. 340° Zersetzung. Löslich in Benzol. Molekulargewicht: Keine Zahlenangaben.	Hellbräunlich, hart, klebrig. Unter 100° wird es dünnflüssig. Sdp_{12} 210—220° unter Zers. Leichtlöslich in Äther, Benzol usw. Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol: gef. 425, 421, 414; ber. 416.
Chemisch.	Keine Angaben.	Gegen Brom und Permanganat gesättigt.
Depolymerisation	Beim Erhitzen auf ca. 340° unter Bildung von monomerem u. einem wahrscheinlich dimeren Inden.	Unentschieden.

4. Vergleich der höhermolekularen Polymeren.

Den folgenden drei, von mir zuerst erhaltenen gesättigten Poly-Indenen stehen keine näher definierten Polymere der anderen Körper gegenüber:

Poly-Inden:	Bildung:	Physikalische Daten:
$(C_9H_8)_6$.[1]	Als Rückstand nach vierstündiger Vakuumdestillation des Metaindens.	Hellgelbes, amorphes Pulver. Fp. ca. 155°. Mol-Gew. kryoskopisch in Benzol, gef. 748, 708; ber. 696.
$(C_9H_8)_8$	1. Beim Belichten des Indens in Stickstoff an der Sonne.[2] 2. Beim 90stündigen Erhitzen des Indens im geschlossenen Rohre unter Stickstoff auf 190 bis 200°.[3]	Hellgelbes, sandiges Pulver. Fp. 155—170°. Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, gef. 895, 928, 884, 965; ber. 928.
$(C_9H_8)_{12}$	Beim 90stündigen Erhitzen des Indens im geschlossenen Rohre unter Stickstoff auf 190—200°.[3]	Hellgelbes, amorphes Pulver, Fp. 210—220°. Mol-Gew. kryoskopisch in Benzol, gef. 1400, 1320; ber. 1392.

[1]) Diese Diss. S. 66 f.
[2]) Diese Diss. S. 69.
[3]) Diese Diss. S. 72 f.

Über die sogenannten „Polycyklopentadiene“, deren es nach Weger[1]) und nach Stobbe und Reuß[2]) mehrere gibt, liegen nur einige wenige Angaben vor. Da ihr Molekulargewicht unbekannt, aber wahrscheinlich recht hoch ist, seien sie gemeinsam mit den höchstmolekularen Styrol- und Indenkörpern in die folgende Tabelle aufgenommen. Die nach Berthelots Angabe[3]) bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Styrol entstehenden, teils festen, teils flüssigen Polymeren sind wenig untersucht, so daß man nur vermuten kann, daß sie zum Teil hochmolekular sind.

	Meta-Inden[4])	Metal-Styrol[5])	Polycyklopentadiene
Bildung	1. Durch Einwirkung von conc. H_2SO_4 auf reines oder mit 50 % Benzol gemischtes Inden. 2. Durch Photopolymerisation des Indens im Sonnenlichte.	Durch spontane Polymerisation des Styrols, unter dem Einflusse von Licht und Wärme.	1. Aus dem Monomeren: bei 160° im geschlossenen Rohre.[6]) 2. Aus dem Dimeren: bei 180° im geschlossenen Rohre,[6])[7]) bei 167—215° unter Atmosphärendruck.[8])
Physikalisches	Weißes, geruchloses, amorphes, pulverisierbares Harz. Die Schmelzpunkte verschiedener Präparate schwanken zwischen 230° und 280°. Bei ca. 350° Zersetzung, im geschlossenen Rohre schon bei 200°. Löslich in Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen unter geringem Aufquellen und unter Gelbfärbung, ferner löslich in $CHCl_3$, CCl_4, weniger in Äther.	Weißes, geruchloses, amorphes, pulverisierbares Harz. Erweicht bei ca. 200°, wird dann durchsichtig und zersetzt sich. Löslich in Benzol und anderen aromat. Kohlenwasserstoffen, in Nitrobenzol, in CCl_4 unter Aufquellen; mit diesen Flüssigkeiten werden auch Gallerten gebildet.	Butterartige Masse. Daraus[8]) eine bei 280° schmelzende, weiße Substanz, diese ist schwer löslich in Benzol und Nitrobenzol, leichter in heißem Nitrobenzol, anscheinend unter Depolymerisation.

[1]) Z. angew. Chem. **22**, 343 [1909].
[2]) Ann. Chem. **391**, 151 [1912].
[3]) Bull. Soc. Chim. (2) **6**, 294 [1866].
[4]) Diese Diss. S. 63 ff.
[5]) Stobbe und Posnjak, Ann. Chem. **371**, 151 [1909].
[6]) Kronstein, Berl. Ber. **35**, 4151 [1902].
[7]) Roscoe, Ann. Chem. **232**, 348 [1886].
[8]) Stobbe u. Reuß, Ann. Chem. **391**, 151 [1912].

	Meta-Inden	Meta-Styrol	Polycyklopentadiene
Physikalisches	Unlöslich in Alkohol. Eisessig, Ligroin. Alkohol fällt aus der benzolischen Lösung eine poröse, schwammige Masse. Molekulargewicht: Nach kryoskopischen Bestimmungen in Benzol werden Werte zwischen 1850 und 2500 erhalten, nach ebullioskopischen Bestimmungen in Chloroform 1740 und 2380.	Unlöslich in Alkohol. Alkohol fällt aus der benzolisch. Lösung zunächst zähe Flöckchen, die bald eine poröse, schwammähnliche Masse bilden. Mol.-Gew. wegen kolloidaler Eigenschaften auf ebullioskopischem Wege in CCl_4 nicht bestimmbar.	Unlöslich in Alkohol u. Ligroin.
Chemie	Indifferent gegen Brom u. Permanganat.	Indifferent gegen Brom u. Permanganat.	
Depolymerisation	1. Von ca. 350° an zu Inden und ungesättigtem Diinden unter gleichzeitiger Bildung von Hexa-Inden depolymerisiert; daneben Truxen-Bildung. 2. Nach mehrwöchiger Sonnenbelichtung der benzolischen Lösungen keine Depolymerisation.	1. Glatt zu Styrol depolymerisiert; nach einer Angabe[2]) außerdem zum ungesättigten Distyrol. 2. Bei der Sonnenbelichtung benzolischer Lösungen geringe Depolymerisation.[3])	Das butterartige Gemisch[1]) zerfällt bei 215—220° unter Bildung reichlich. Mengen des Monomeren.

Ergebnis und Deutung.

Wenn auch, wie die Tabellen zeigen, manche Einzelheit noch der Aufklärung harrt, so läßt sich doch als wichtigstes Ergebnis dieser Gegenüberstellungen aussprechen:

Die Polymerisationen des Cyklopentadiens verlaufen wesentlich anders als die untereinander sehr ähnlichen des Styrols und des Indens.

Soweit sich diese Ausnahmestellung des Cyklopentadiens in seiner sehr viel größeren Polymerisationsgeschwindigkeit dokumentiert, können wir einen Zusammenhang mit seinem tiefen Siedepunkte erkennen. Wir haben oben die Reaktions-

[1]) Stobbe u. Reuß, Ann. Chem. **391**, 151 [1912].
[2]) Krakau, Berl. Ber. **11**, 1260 [1878].
[3]) Stobbe, Berl. Ber. **47**, 2701 [1914].

weisen bei gleichen Celsiustemperaturen nebeneinander gestellt. Vergleichen wir sie statt dessen bei gleichen reduzierten Temperaturen, oder sehr angenähert gleichen Bruchteilen der absoluten Siedetemperaturen, so verringert sich der große Unterschied. Dann würden wir mit dem Verhalten des Cyklopentadiens bei + 20° C etwa das von Styrol bei + 115° C in Parallele zu setzen haben; in der Tat lassen die für + 100° C vorliegenden Messungen wenigstens eine ähnliche Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit erkennen. Es scheint, wenn wir die an dem Inden gemessenen Daten hinzunehmen, als ob, bei aller individuellen Verschiedenheit im einzelnen, die Polymerisationen erst nahe am Siedepunkte mit großer Geschwindigkeit vor sich gehen.

Für die Verschiedenheit der Produkte der spontanen Polymerisationen finden wir bei der Betrachtung der Konstitutionsformeln eine befriedigende Deutung: Die Moleküle des Cyklopentadiens bieten danach einander viel eher Gelegenheit zur Tetramethylenringbildung, nämlich jedes Molekül an zwei Stellen; das einmal gebildete Cyklobutanderivat ist relativ stabil und polymerisiert sich nur langsam. Wenn schließlich das Metastyrolmolekül durch den Zusammentritt einer sicherlich viel größeren Zahl von einfachen Molekülen entsteht, als das analoge Metaindenmolekül, so können wir auch das nach den Strukturformeln sterisch und kinetisch verstehen. Die semicyklische Doppelbindung des Styrols ist ja viel freier und zugänglicher als die endocyklische des Indens.

II. Polymerisationen der Zimtsäure.

In den Blättern der Koka-Pflanze findet sich neben Zimtsäure eines ihrer Dimeren, die α-Truxillsäure. Diese Tatsache brachte Riiber[1]) auf den Gedanken, daß sie durch Belichtung aus dem Monomeren entstanden wäre. Seine Versuche ergaben, daß sich Zimtsäure im Sonnenlichte tatsächlich in die dimere Säure verwandelt, und zwar, wie von Pogossianz[2]) bestätigt wurde, nur in die auch natürlich allein vorkommende α-Truxill-

[1]) Berl. Ber. **35**, 2908 [1902].
[2]) Inaug.-Diss. Leipzig, 1912. S. 54.

säure. Man gibt ihr bekanntlich die noch nicht absolut sichergestellte Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH - COOH \\ \qquad\qquad\quad | \qquad | \\ HOOC - CH - CH - C_6H_5 \end{array}$$

Ciamician und Silber[1]) machten es später wahrscheinlich, daß nur feste Zimtsäure so dimerisiert wird, während in Lösungen andersartige oder keine Reaktionen stattfanden.[2]) Selbst in Gegenwart von viel Sauerstoff wird ein beträchtlicher Teil der Säure in α-Truxillsäure übergeführt.

Nach den bisherigen Erfahrungen ist also nur Belichtung fester Zimtsäure imstande, ihre Polymerisation zur Truxillsäure hervorzurufen. Da diese Reaktion aber auch bei guter Sonne ziemlich langsam verläuft, so hatte es neben der theoretischen auch praktische Bedeutung, ob man auf andere Weise, und vielleicht rascher, diese Polymerisation erzielen könnte.

Ich versuchte es daher durch Erhitzen und durch Einwirkung von Katalysatoren. Dabei war die große Reaktionsfähigkeit und Unbeständigkeit der Säure zu berücksichtigen. Sie ist leicht oxydabel und kann Wasser und Kohlendioxyd abspalten, Reaktionen, die bei erhöhter Temperatur und bei Anwesenheit von Mineralsäuren[3]) besonders stark hervortreten können. Deshalb führte auch Erhitzen der Zimtsäure für sich und in indifferenten Lösungsmitteln nicht zum Ziele. Erst als ich im geschlossenen Rohre unter Zugabe von Wasser auf 160° erhitzte, wobei Anhydrisierung und Kohlendioxydabspaltung gleichzeitig hintangehalten wurden, erhielt ich, wenn auch in recht geringer Ausbeute, α-Truxillsäure. Damit ist wenigstens prinzipiell festgestellt, daß, wie in vielen anderen Fällen, auch hier die Polymerisation, die bisher nur bei Belichtung beobachtet wurde, auch durch Erwärmen in der Dunkelheit veranlaßt werden kann.

Als ich Zimtsäure in Äthylenbromid kochte, entstand α-Truxillsäure in verhältnismäßig guter Ausbeute. Daß es nicht die Erwärmung allein war, die ihre Bildung verursachte, zeigte ein Parallelversuch mit Xylol. Dem Äthylenbromid muß also ein wesentlicher katalytischer Einfluß zukommen, der mir darin zu bestehen scheint, daß aus ihm in ganz geringer Menge Bromwasserstoff durch Dissoziation entsteht. Für Äthylenchlorid[4]) ist die Dissoziation in Chlorwasserstoff und Chloräthylen bei über

[1]) Berl. Ber. **36**, 4266 [1903].
[2]) Ähnliches fanden M. Reimer u. E. Keller bei einigen α-Cyancinnamalestern; vgl. Chem. Centr. 1913. II. 1750.
[3]) Vgl. E. Erlenmeyer, Ann. Chem. **135**, 122 [1865].
[4]) H. Biltz, Berl. Ber. **35**, 3524 [1902] und **37**, 2398 [1904].

300° nachgewiesen; Äthylenbromid dürfte sich ähnlich verhalten. Und wenn bei hoher Temperatur die Dissoziation fast vollständig ist, so ist beim Siedepunkt ein gewisser Bromwasserstoffdruck, wenn auch nur von wenigen Millimetern, vorhanden.

Hiernach müßte man erwarten, daß andere Lösungsmittel, die in ähnlicher Weise HX (oder auch X_2) abzuspalten vermögen, ebenfalls, und nicht nur auf Zimtsäure, polymerisierend wirken könnten.[1]) Dabei wäre zweierlei zu beachten:[2]) Erstens müßte der HX — bezw. X_2 — Dissoziationsdruck des Polymerisators kleiner sein als der entsprechende Sättigungsdruck des mit der ungesättigten Verbindung möglichen Additionsproduktes. Denn andernfalls würde sich dieses auf Kosten des Lösungsmittels bilden und dann eben bestehen bleiben. Zweitens müßte die Temperatur so tief liegen, daß keine Depolymerisation eintreten könnte.

Eine experimentelle Bestätigung dieser Voraussetzungen mußte vorläufig unterbleiben, da es schwer fällt, bei der geringen Kenntnis der Dissoziationsdrucke organischer Verbindungen die geeigneten Stoffe für solche Untersuchungen zu finden.

III. Polymerisationen einiger Derivate des 3-Ketopentadiens.

A. Sym. Ketopentadiendikarbonsäureester.

$$ROOC-HC=HC-CO-CH=CH-COOR.$$

In einer vorläufigen Mitteilung, der bis jetzt keine Ergänzung gefolgt ist, berichtet F. Straus[3]) über eine auffallende Verschiedenheit im photochemischen Verhalten des Methyl- und des Äthylesters der Ketopentadiendikarbonsäure. Nur jener nämlich verliert im Lichte rasch seine gelbe Farbe und geht ohne Änderung der empirischen Formel in eine höherschmelzende, farblose, chemisch gesättigtere Verbindung über.

[1]) Das wird vor allem bei Molekulargewichtsbestimmungen ungesättigter Körper in solchen Lösungsmitteln von Bedeutung sein.

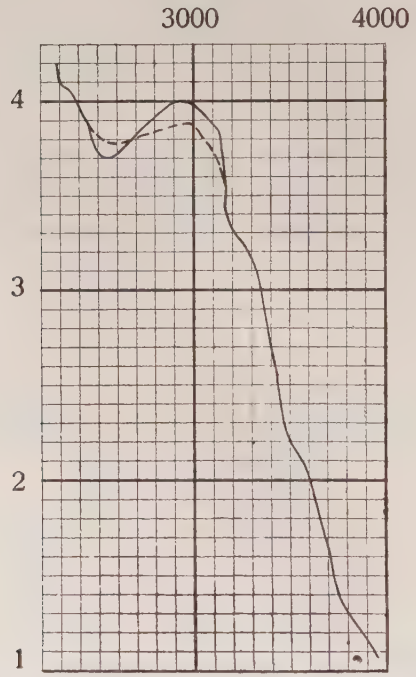
[2]) Ähnliche Betrachtungen hat Siegmund Reich, J. pr. Chem. [2] **90**, 185 [1914], für katalytische Umlagerungen angestellt.

[3]) Berl. Ber. **37**, 3294 [1904].

Nach dem von Stobbe[1]) festgestellten Parallelismus zwischen Bleichung und Polymerisation war es wahrscheinlich, daß der weiße Körper ein Polymeres war.

Ich bestimmte zunächst die Absorptionen des Dimethyl- und des Diäthylesters der sym. Ketopentadiendikarbonsäure. Sie unterscheiden sich nur dadurch, daß das zwischen $1/\lambda = 2400$ bis 2950 gelegene Band beim leichterlöslichen Diäthylester etwas tiefer ist als bei seinem Homologen. (Vgl. Tafel VI.)

Tafel VI.



— Diäthylester } der sym. Ketopentadiendikarbonsäure
--- Dimethylester } in Chloroform.

Durch ebullioskopische Bestimmung des Molekulargewichtes des weißen Photoproduktes aus dem Dimethylester stellte ich fest, daß es ein Dimeres dieses Esters ist. Für ein solches sind zahlreiche Konstitutionsformeln möglich. Nun erweist es sich gegen Brom und Permanganat als gesättigt. Seine Absorp-

[1]) Berl. Ber. **44**, 960 [1911].

tion übertrifft in den zugänglichen geringen Konzentrationen die des Chloroforms, des immerhin noch besten Lösungsmittels, nur wenig. Danach dürften also kaum noch Äthylenbindungen in ihm vorhanden sein, und als wahrscheinlichste Formel ergibt sich:

$$\begin{array}{ccccccccccccc} H_3COOC & - & CH & - & CH & - & CO & - & CH & - & CH & - & COOCH_3 \\ & & | & & | & & & & | & & | & & \\ H_3COOC & - & CH & - & CH & - & CO & - & CH & - & CH & - & COOCH_3. \end{array}$$

Aber auch der Diäthylester erwies sich als nicht lichtbeständig. Er schmilzt im Sonnenlichte zu einem grüngelben Öl und verwandelt sich allmählich, auch in Petrolätherlösung, in ein gelbbraunes Harz, das eine Ketonsäure enthält.

Die Verschiedenheit der Lichtreaktionen beider Ester ist also, trotz der fast identischen Lichtabsorptionen, sehr groß. Während der Dimethylester sich rasch in das Dimere verwandelt, erleidet der Diäthylester tiefer gehende Zersetzungen.[1])

B. Dibenzal- und Dianisalaceton.

1. Dibenzalaceton.

Während Dibenzalaceton selbst beim Belichten hauptsächlich verharzt,[2]) gelang es, dieses Keton auf dem recht bemerkenswerten Umwege über eine seiner Additionsverbindungen photochemisch zu polymerisieren. Aus der Verbindung 2-Dibenzalaceton-1-Uranylchlorid, $2\ C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CH-C_6H_5,\ 1\ UO_2Cl_2$ erhielt nämlich P. Praetorius[3]) unter der Einwirkung des Sonnenlichts ein dimeres Dibenzalaceton und einige noch wenig erforschte Nebenprodukte. Das Dimere ist ungesättigt und liefert bei der Oxydation α-Truxillsäure, Benzoesäure und Kohlendioxyd,[4]) wodurch die Formel

$$\begin{array}{ccccccccccccccc} C_6H_5 & - & CH & = & CH & - & CO & - & CH & - & CH & - & C_6H_5 & & & & \\ & & & & & & & & | & & | & & & & & & \\ & & & & & & C_6H_5 & - & CH & - & CH & - & CO & - & CH & = & CH-C_6H_5 \end{array}$$

begründet ist.

Ich fand für die polymere Verbindung einen etwas höheren Schmelzpunkt als ihr Entdecker. Von großem Interesse ist der

---

[1]) Mit Diphenylketen (in Form seiner Chinolinverbindung) reagiert der Dimethylester bei etwas tieferer Temperatur als der Diäthylester; siehe H. Staudinger, Berl. Ber. **41**, 1500 [1908].

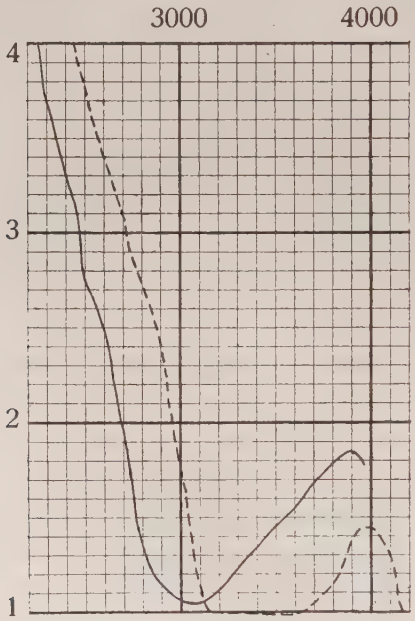
[2]) G. Ciamician und P. Silber, Berl. Ber. **42**, 1389 [1909].

[3]) Inaug.-Diss. Halle 1909, S. 87 ff.

[4]) P. Praetorius u. Korn, Berl. Ber. **43**, 2745 [1910].

Vergleich ihrer Lichtabsorption mit der des Monomeren. (Vgl. Tafel VII.) Das Dimere absorbiert im Durchschnitt um 200 Schwingungseinheiten weiter nach dem Ultraviolett zu, ist also lichtdurchlässiger. Das tiefe Band des Dibenzalacetons ist

Tafel VII.



Dibenzalaceton in Chloroform.

— Monomeres nach Nowack, Inaug.-Diss. Leipzig 1913.
--- Dimeres.

in verbreiterter und abgeflachter Form auch beim Dimeren zu erkennen. Im ganzen deutet sich in seiner Absorptionskurve noch der Typ des Monomeren an. Die chemischen Eigenschaften und die Konstitutionsformel stimmen recht gut damit überein.[1])

Um zu entscheiden, ob diese Dimerisation durch die spezifischen Eigenschaften gerade des Uransalzes bedingt wird, untersuchte ich ferner das photochemische Verhalten der Verbindung

[1]) Nach J. Pogossianz, Inaug.-Diss. Leipzig 1912, S. 26 ist der Unterschied der Absorptionen des Cinnamylidenacetophenons (also eines Isomeren des Dibenzalacetons) und seiner Dimeren durchschnittlich größer, nämlich 500—800 Schwingungseinheiten.

2-Dibenzalaceton-1-Zinntetrachlorid.[1]) Sie lieferte unter teilweiser Verharzung dasselbe dimere Dibenzalaceton.

Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um eine Eigenschaft dieser ganzen Gruppe von Molekülverbindungen des Dibenzalacetons. Wie wenig man aber daraus auf ähnliche Verbindungen anderer Ketone schließen kann, das zeigt das Verhalten des Dianisalacetons.

2. Dianisalaceton.

Die Additionsverbindung des Dianisalacetons mit Uranylchlorid[2]) besitzt eine viel tiefere Farbe als die entsprechende Verbindung des Dibenzalacetons. Im Licht ist jene, wie schon Praetorius konstatierte, durchaus beständig und nicht zur Polymerisation zu bringen. Dies gelingt ebensowenig mit dem von mir neu hergestellten, violettroten 2-Dianisalaceton-1-Zinntetrachlorid.

Diesem großen Unterschiede in der photochemischen Reaktionsweise von Dibenzalaceton und Dianisalaceton entsprechen Verschiedenheiten in ihrem sonstigen Charakter. Von den besprochenen Additionsverbindungen addieren nur die des Dibenzalacetons noch ein Mol des Lösungsmittels, sie erweisen sich also insofern als die weniger gesättigten. Die Absorptionen der freien Ketone[3]) sind bedeutend verschieden. Und nach einem Befunde von W. Borsche[4]) addiert zwar Dibenzalaceton, nicht aber Dianisalaceton den Acetessigester.

Über den Reaktionsmechanismus bei katalytischen Polymerisationen.

Man hat häufig für die Wirkung eines Katalysators auf eine Substanz angenommen, daß sich vorübergehend Additionsprodukte zwischen beiden bilden. Je nach der zu erklärenden Reaktion und der Art des Katalysators findet man diese Annahme in verschiedenen Formen:

Die erste Form, die auch im folgenden unter dieser Bezeichnung zitiert werden soll, wird meist bei Katalysatoren von der Formel HX (X = Cl, OH, OC_2H_5 usw.) angewandt. Nach der Anlagerung des HX an ein Molekül der ungesättigten Ver-

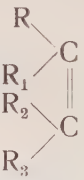
[1]) Hergestellt von P. Pfeiffer, Ann. Chem. **383**, 146 [1912].
[2]) P. Praetorius, Inaug.-Diss. Halle 1909, S. 27 ff.
[3]) Vgl. R. Nowak, Inaug.-Diss. Leipzig 1913.
[4]) Ann. Chem. **375**, 152 ff. [1910].

bindung tritt Abspaltung des X mit dem H eines zweiten Moleküls derselben ein; die Valenzen, die vorher dieses X und dieses H banden, sättigen sich gegenseitig.

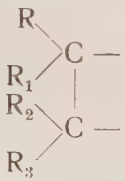
Die zweite Form läßt das vorübergehend angelagerte Katalysatormolekül sich allein wieder abspalten; die Valenzen, an die es gebunden war, existieren für ganz kurze Zeit frei.

Beides stützt sich auf die manchmal erwiesene Möglichkeit, die angenommene Additionsverbindung wirklich zu isolieren. Daraus allein darf man aber noch nicht schließen, daß sie auch bei den zuweilen ganz anderen Bedingungen der katalytischen Reaktion entsteht. Ich wies schon auf ein bezeichnendes Beispiel hin, nämlich auf die Diindenbildung beim Erhitzen von Inden mit wäßriger Salzsäure.[1]) Daß Chlorwasserstoff sich mit Inden zu vereinigen vermag, ist festgestellt; aber ebenso auch, daß dies nicht bei der Dimerisation geschehen kann. Diesen beiden charakteristischen Tatsachen, die gerade bei katalytischen Polymerisationen direkt oder indirekt zu erkennen sind: der Möglichkeit einer Additionsreaktion, aber der Unmöglichkeit, daß sie bei der Katalyse eintritt, wird also die bisherige Anschauung nicht gerecht. Wohl aber läßt sich eine treffendere Vorstellung auf der Grundlage der Theorie von I. U. Nef entwickeln.

Nef[2]) unterscheidet zwei Zustände mehrfacher Bindungen: den „latenten", in dem sich die Valenzen nur gegenseitig sättigen, und den „nascenten", in dem sie frei werden, „dissoziieren". Das läßt sich an der Äthylenbindung etwa in folgendem Bilde darstellen:



latent



nascent

Die Valenzen sind latent in reinen, vor allen Einflüssen geschützten Körpern, da sie unter diesen Bedingungen lange fast unverändert bleiben. Läßt man dagegen Katalysatoren, wie Wasser, Säuren, Alkalien, aber auch Licht und Wärme, einwirken, so veranlassen sie die Dissoziation an der Doppelbindung. Dann zeigen dieselben, vorher so trägen Verbindungen große Reaktivität.

Wir können nun diese Anschauung ergänzen und die Ursache und die Bedingung für die dissoziierende Wirkung chemi-

[1]) Vgl. S. 18.
[2]) Ann. Chem. **287**, 355 [1895] und **298**, 214 [1897].

scher Katalysatoren erkennen: Die doppelten (und dreifachen) Bindungen lockern sich in dem Bestreben, die katalysierenden Moleküle zu addieren. Unter manchen Bedingungen gelingt ihnen das, und es kommt zur Bildung der Additionsverbindungen. Ist aber die wirkliche Addition verhindert, so sättigen sich die an den gleichartigen Molekülen „nascent“ gewordenen Valenzen untereinander. Sie tun es inter- statt intramolekular, weil so die freie Energie verringert werden kann. Vielleicht haben sie auch schon bei der Lockerung einen gewissen Teil ihrer inneren Energie verloren, so daß sie nicht mehr selbständig in den früheren Zustand zurückzukehren vermögen.

Die Lockerung von Valenzen zwischen mehrfach gebundenen Atomen tritt also unter dem Einflusse eines anwesenden addierbaren Körpers ein. Sie führt zu Verbindungen entweder mit den fremden, oder unter Polymerisation mit den gleichartigen Molekülen.

Einige typische Beispiele werden die Vorteile dieser Betrachtungsweise erkennen lassen.

Durch sehr kleine oder auch reichliche Mengen von Wasser, von reinen Säuren oder Salzen, von Sauerstoff usw. werden Polymerisationen manchmal in ganz außerordentlichem Maße beschleunigt; die Produkte sind dann meist sehr hochmolekular. Gewiß wirken so nur diejenigen jener Stoffe, die sich an die ungesättigte Verbindung zu addieren vermögen, Wasser zum Beispiel wenig auf Kohlenwasserstoffe, aber stark auf Aldehyde. Besonders bei Anwesenheit größerer Mengen der Katalysatoren ist die Möglichkeit, Additionsverbindungen zu bilden, gegeben, ja sie wird gelegentlich auch gleichzeitig realisiert. Trotzdem scheint es mir auch hier wesentlich einfacher zu sein, wenn man annimmt, daß nur Valenzlockerungen der Polymerisation vorhergehen. Die „Additionstheorie“ gestaltet sich, besonders in ihrer oben erwähnten I. Form, außerordentlich umständlich für die Deutung der Bildung höherer Polymerer. Auch spricht die große Geschwindigkeit dieser Reaktionen viel eher für die direkte Aufeinanderfolge von Lockerung und Polymerisation, als für den Umweg: Addition — Abspaltung des Addenden — Valenzlockerung — Polymerisation, wobei übrigens nach einer neueren Auffassung auch der Addition erst noch eine Lockerung vorhergehen dürfte.[1])

In einzelnen Fällen hängt es von der Menge des Katalysators ab, ob Polymerisation oder Addition stattfindet. Ein schönes Beispiel dafür bietet das Glyoxal.[2]) Gibt man zu diesem Aldehyde nur wenig Wasser, so erhält man sofort Paraglyoxal;

---

[1]) Vgl. S. Reich, J. pr. Chem. [2] **90**, 177 [1914].

[2]) C. Harries und Temme, Berl. Ber. **40**, 165 [1907]; vgl. auch Berl. Ber, **46**, 294 [1913].

trägt man umgekehrt wenig Aldehyd in viel Wasser ein, so löst er sich darin monomolekular, wahrscheinlich unter Addition des Wassers.[1]) Beide Reaktionen geschehen an Molekülen mit gelockerten Valenzen. Ob diese sich in dem einen oder dem anderen Sinne betätigen, wird durch die verschiedenen Reaktionsbedingungen bestimmt.

Wenn Natrium als Polymerisator wirkt, wie bei einigen Butadienen,[2]) so bleibt es selbst anscheinend unverändert.[3]) Die Reaktion pflanzt sich von ihm aus weiter fort, so daß auch die Polymeren als Polymerisatoren erscheinen. — Schlenk und seine Mitarbeiter[4]) haben gezeigt, daß sich Natrium an mehrfach gebundene Atome zu addieren vermag. Das erklärt die in seiner Anwesenheit eintretenden Lockerungen und Polymerisationen. Wiederum versagt die I. Form der Additionstheorie vollständig, oder erfordert wenigstens die Annahme neuer Zwischenstufen.

Statt durch Zusammenbringen ungesättigter Körper mit anlagerungsfähigen Substanzen erzielt man auch auf einem entgegengesetzten Wege Polymerisationen, nämlich durch Abspaltung der angelagerten Moleküle aus den fertigen Additionsverbindungen. Nur einige typische Fälle seien erwähnt: Bei dem Versuche, Ketene aus Säuren und Säurederivaten durch Abspaltung von Wasser oder Salzsäure darzustellen, entstanden meist höhere Polymere der gewünschten Körper.[5]) An einigen Hydrochloriden alkylierter Styrole zeigte sich außerdem, daß die spezielle Arbeitsweise dafür maßgebend ist, ob man bei Entfernung des addierten Moleküls Polymere erhält und in welcher Ausbeute.[6]) Polymerisationen kommen möglicherweise auch bei den „Regenerationen" des Kautschuks aus seinen Hydrohalogenverbindungen in Betracht.[7]) Schließlich sei daran erinnert, daß dimeres Dibenzalaceton leicht aus einigen seiner Molekülverbindungen entsteht.[8])

Aber daß man, wie alle diese Erscheinungen zeigen, Polymere aus den Additionsverbindungen erhalten kann, beweist noch

[1]) L. Henry, Chem. Centr. **1907**. I. 1784.

[2]) C. Harries, Ann. Chem. **383**, 206, 213, 217 [1911].

[3]) Wahrscheinlich findet doch eine Veränderung der Oberfläche statt. Vgl. z. B. ähnliches bei W. A. Bone, Berl. Ber. **46**, 17 [1913].

[4]) W. Schlenk, I. Appenrodt, A. Michael und A. Thal, Berl. Ber. **47**, 473 [1914].

[5]) Vgl. H. Staudinger, „Die Ketene", Enke 1912.

[6]) A. Klages, Berl. Ber. **35**, 2249 [1902].

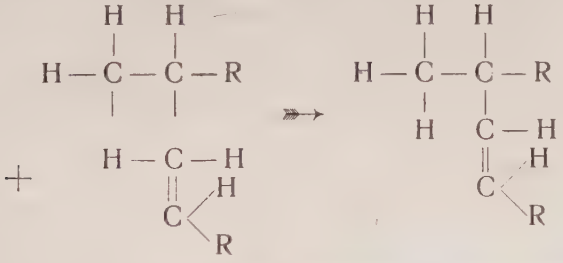
[7]) C. Harries, Ann. Chem. **406**, 194 [1914], schreibt über einen zweimal regenerierten Kautschuk: Es entstehen bei seiner Ozonidspaltung „soviel höhersiedende Stoffe, die sich nicht trennen lassen, daß ganz augenscheinlich durch diese abermalige Regeneration eine wesentliche Veränderung des Moleküls verursacht worden ist".

[8]) Vgl. S. 41 ff. Labile Molekülverbindungen dürften überhaupt als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Polymeren besonders geeignet sein.

nicht, daß sie vor jeder Polymerisation gebildet werden müssen. Wesentlich ist vielmehr hier der Lockerungszustand nach der Abspaltung.

Die Polymerisationen einer gesättigten Verbindung können in der Regel zu verschiedenen Produkten führen. Welches von ihnen entsteht, hängt (außer von Druck und Temperatur) von dem angewandten Katalysator und vor allem von seiner Form (fest, gelöst in verschiedenen Konzentrationen) ab. Um dafür eine Erklärung zu erlangen, scheint es mir zweckmäßig, als neuen Begriff die Konzentration der Moleküle mit gelockerten Valenzen einzuführen. Wir folgen nur einer Grundvorstellung der kinetischen Theorie des Massenwirkungsgesetzes, wenn wir sagen: je größer, cet. par., die Konzentration des Polymerisators ist, umso mehr Moleküle der ungesättigten Verbindung lockern gleichzeitig ihre Valenzen. Dabei sind hauptsächlich zwei verschiedene Fälle möglich, für die man als Beispiel etwa an Inden denke:

I. Von den vom Polymerisator beeinflußten Molekülen lockert nur ein kleiner Teil seine Valenzen. Eins dieser Moleküle entnimmt einem der vielen, in normalem Zustande befindlichen Moleküle ein Wasserstoffatom und sättigt damit die eine seiner beiden gelockerten Valenzen, die andere vereinigt sich mit der Bindung, die so am zweiten Moleküle freigeworden ist:[1])



Dann entsteht ein asymmetrisches, ungesättigtes Dimeres vom Typus des Distyrols oder der Aldole.[2]) Dieser Reaktionstypus wird sich besonders bei solchen Substanzen finden, die leicht Wasserstoff abspalten und anlagern.

II. Die Konzentration der Moleküle mit gelockerten Valenzen ist sehr groß. Je nach der Höhe dieser Konzentration werden

[1]) Dabei geht der Wasserstoff, wie so oft, an das wasserstoffreichste Kohlenstoffatom.

[2]) Das Schema für die Aldolbildung ist natürlich etwas anders; der Wasserstoff wird dann dem Kohlenstoffatom entnommen, das mit der Aldehydgruppe verbunden ist. Vgl. M. Lieben, Wiener Monatshefte **22**, 289 [1901].

sich zwei solcher Moleküle vereinigen und ein gesättigtes Dimeres mit einem gesättigten Ringe, z. B. dem Tetramethylenringe bilden. Oder es können auch mehrere solcher Moleküle zu höherpolymeren Formen zusammentreten.

Für die spezifischen Wirkungen einzelner Polymerisatoren kann man nach den bisher beschriebenen Tatsachen vorläufig etwa folgende Regeln aufstellen:[1])

1. Wäßrige Lösungen von Säuren, Alkalien und bestimmten Salzen, sowie sehr schwache Säuren in hochkonzentriertem Zustande (z. B. Eisessig), veranlassen die Bildung ungesättigter Dimerer, und zwar langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen bis zum Sieden.[2])

2. Die starken Säuren und die Salze, die in verdünnter wäßriger Lösung zu ungesättigten Dimeren führen, erzeugen bei Anwendung in hochkonzentriertem oder in reinem Zustande schon in der Kälte[3]) gesättigte und größtenteils hochmolekulare Polymere.

3. Durch Einwirkung von Jod werden gesättigte Polymere gebildet.

4. Natrium begünstigt ebenfalls die Bildung gesättigter Polymerer.[4])

5. Nur diejenigen Substanzen wirken als Polymerisatoren, die unter anderen Bedingungen Additionsprodukte mit der ungesättigten Verbindung geben können.

Vergleichen wir zum Schluß die Grundlagen und die Leistungsfähigkeit der bisherigen und der neuentwickelten Anschauungen:

Die Annahme von Lockerungszuständen zwischen mehrfach gebundenen Atomen ist hypothetisch, aber durch die Tatsachen gerechtfertigt. Die Annahme von Additionsverbindungen bei katalytischen Polymerisationen widerspricht häufig den experimentellen Befunden.

---

[1]) Die Angaben in der Inaug.-Diss. von Dünnhaupt, Leipzig 1914, S. 91, gelten für ein viel kleineres Gebiet als die hier folgenden.

[2]) Bei Indol (s. K. Keller, Berl. Ber. **46**, 726 [1913] und Scholtz, ebenda S. 1084) und einigen alkylierten Pyrrolen (vgl. Hans Fischer, Berl. Ber. **48**, 401 [1915]) scheint diese Regel nicht zuzutreffen. Die Konstitution der Polymeren dieser Körper ist aber noch nicht einwandfrei festgestellt.

[3]) Bei sehr hohen Temperaturen werden auch mit diesen Katalysatoren ungesättigte Dimere gebildet. Das ist aber fast allgemein auch ohne Katalysatoren der Fall. Vgl. z. B. S. Lebedew, Chem. Centr. **1914**. I. 1402.

[4]) So bei einigen Butadienderivaten, C. Harries, Ann. Chem. **383**, 206 ff. [1911]. Auch hier ist nicht zu hohe Temperatur vorausgesetzt.

Bei der katalytischen Bildung ungesättigter Dimerer ist dies besonders der Fall. Die Additionshypothese enthält außerdem in der dabei allein anwendbaren „ersten“ Form eine Vorstellung, der weitere experimentelle Stützen fehlen, nämlich daß ein Bestandteil des Katalysators mit einem Bestandteile eines Moleküls der unveränderten ungesättigten Substanz reagiere. Die Lockerungstheorie benutzt dagegen zur Erklärung der Bildung ungesättigter Dimerer nur die Tatsache der Wasserstoffwanderung.

Für die Deutung der Bildung höherer Polymerer ist die Additionstheorie in ihrer ersten Form ganz ungeeignet. Ihre zweite Form unterscheidet sich von der Lockerungstheorie nur dadurch, daß jene ein hypothetisches Glied, das Additionsprodukt, mehr enthält. Der Zustand im Momente vor der Polymerisation ist nach beiden Theorien gleich.

Weitere spezielle Hilfsvorstellungen, wie sie oben mit der Lockerungstheorie entwickelt wurden, sind bei der Additionstheorie in demselben Umfange nötig.

Experimenteller Teil.

I. Polymere des Indens.

A. Das monomere Inden.

Von der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg, wurde ein fast farbloses Inden bezogen, das auf Alkoholzusatz klar blieb und bei -2^0 schmolz. Es wurde in dem von Stobbe und Reuß[1]) beschriebenen Kolben destilliert. Temperatur in der siedenden Flüssigkeit: 183—184°; im Dampf: 179°.

0,1170 g Substanz: 0,3994 g CO_2; 0,074 g H_2O.

C_9H_8: Ber.: C 93,05; H 6,95.
Gef.: C 93,11; H 7,07.

Molekulargewichtsbestimmung, kryoskopisch in Benzol: E = 5,0.
22,0 g Benzol; 0,546 g Inden; $\Delta = 1{,}110^0$. M.-G. Gef. 112
M.-G. ber. für C_9H_8: 116.

Das Inden ist also in Benzol monomolekular.

Nach der zweiten Destillation war der Brechungsexponent konstant:

$$n_c^{20}\ 1{,}56\,940$$

Derselbe Wert ergab sich auch bei späteren wiederholten Messungen wieder.

Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes verwandte ich ein 5 ccm fassendes Maßkölbchen, dessen Wassergewicht immer mit gemessen wurde:

$d_4^{8^0}$ 1,0060 (frisch destilliert)

$d_4^{18^0}$ 0,9975 (4 Tage nach der Destillation; Präparat dunkel in voller Flasche aufbewahrt.)

$d_4^{20^0}$ 0,9915 (frisch destilliert).

$$M_\alpha = \frac{n_c^2 - 1}{n_c^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 38{,}36$$

[1]) Ann. Chem. **371**, 154 [1912].

Inden-Pikrat. C_9H_8 $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Kraemer und Spilker[1]) benutzten anfänglich das Indenpikrat zur Abscheidung des Indens aus dem Steinkohlenteer. Sie lösen Pikrinsäure in der betreffenden erwärmten Rohbenzolfraktion, zerlegen das beim Abkühlen ausgeschiedene Pikratgemisch durch Wasserdampf, mit dem das Inden übergeht, und fällen dieses schließlich aus seiner Toluollösung nochmals als Pikrat. So erhalten sie goldgelbe, bei 98° schmelzende Nadeln, die sich beim Liegen an der Luft langsam zersetzen.

Ich versuchte die Darstellung des Pikrats zunächst so, daß ich die heiß gesättigte absolutalkoholische oder benzolische Pikrinsäurelösung in die berechnete Menge reinen Indens eintrug. Beim Abkühlen und Einengen wurden aber immer durch Pikrinsäure verunreinigte Präparate erhalten. Das ist bei der im Vergleich zur Pikrinsäure viel größeren Löslichkeit des Indens in Alkohol oder Benzol verständlich. Wendet man aber die doppelte Menge Inden an, so erhält man das Pikrat rein:

0,3179 g verbrauchten 9,18 ccm $\frac{n}{10}$NaOH.[2])

$C_9H_8 \cdot C_6H_3N_3O_7$; Ber. 66,38 % Pikrinsäure.

Gef. 66,15 % „ .

Es schmilzt nach vorherigem gelinden Erweichen bei 96° zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit. Läßt man die Pikratkristalle an der Luft liegen, so beginnt nach einigen Stunden am Rande die tiefgelbe Farbe in Hellgelb überzugehen. Nach 2 Tagen ist der größte Teil des Pikrats zerfallen, die entstandenen hellgelben spitzen Nadeln schmelzen bei 119° (Pikrinsäure: Fp. 122°). Im geschlossenen Gefäß ist es haltbarer, das Inden kann dann nicht entweichen. Das Pikrat wird auch durch Lösungsmittel, wie Petroläther, Benzol, Alkohol usw., zerlegt wegen des beträchtlichen Löslichkeitsunterschiedes seiner beiden Komponenten und wegen der geringen Festigkeit ihrer Bindung.

Spontane Dunkelpolymerisation.

Allgemeines.

Bei diesen und den entsprechenden folgenden Versuchen wurden kleine Mengen frisch destillierten Indens in Glasröhrchen unter Stickstoff eingeschmolzen. Der Stickstoff wurde entweder

[1]) Berl. Ber. **23**, 3277 [1890].

[2]) Bei der Analyse durch Zerlegen mit überschüssiger Natronlauge unter Zusatz einiger Tropfen Chloroform muß bei gewöhnlicher Temperatur und ziemlich rasch gearbeitet werden. Die alkalische Lösung färbt sich nämlich bei Zimmertemperatur nach etwa einer Stunde, beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach wenigen Sekunden tiefrot, offenbar unter Bildung von Pikraminsäure. Das Inden wird dabei oxydiert, die Oxydationsprodukte lösen sich in der alkalischen Flüssigkeit auf.

einer Bombe entnommen, oder aus Natriumnitrit und Ammoniumchlorid hergestellt. Er passierte zwei Pyrogallol-Pipetten, dann zwei mit Schwefelsäure beschickte Waschflaschen. Die Prüfung auf Anwesenheit von Sauerstoff geschah mit Chromochlorid nach dem von Thormann[1]) modifizierten Verfahren von der Pfordtens[2]). Waren viele Röhrchen gleichzeitig zu füllen, so wandte ich folgenden einfachen „Verteiler" an: Der Stopfen einer weithalsigen Flasche wurde mit zahlreichen Bohrungen versehen, von denen die eine, größte, zur Zuführung des Stickstoffs, die anderen zur Weiterleitung zu den Röhrchen dienten.

Zur refraktometrischen Verfolgung des Reaktionsverlaufs öffnete ich nach gewissen Zeitintervallen einzelne der Röhrchen, während die übrigen, und nur sie, unverändert weiter den auf sie wirkenden speziellen Einflüssen unterworfen blieben.

Die Einwirkung der Luft in den wenigen Minuten nach der Öffnung und während der Messung durfte wohl vernachlässigt werden. —

In Stickstoffatmosphäre eingeschmolzenes, dunkel bei 20° aufbewahrtes Inden zeigte folgende Werte:

Zeit:		n_c^{20}	$n_{(F)}^{20}$ [3])	$n_{(F)} - n_c$
0		1,56 940	1,59 274	0,02 334
15 Tage		1,56 946	1,59 292	0,02 346
2 Monate	1)	1,56 966	1,59 304	0,02 338
	2)	1,56 985	1,59 310	0,02 325

Bei Anwesenheit von Luft ergab sich unter sonst gleichen Bedingungen:

Zeit in Stunden:	n_c^{20}:
43	1,56 945
432	1,56 992
552	1,56 978
696	1,56 985

B. Diindene.

1. Die beiden ungesättigten Diindene.

Bildung durch verdünnte Säuren und Salzlösungen.

a) Phosphorsäure:

Als ich, den Angaben Weißgerbers[4]) folgend, Inden mit je dem gleichen Gewichte kristallisierter Phosphorsäure und

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig, 1912. S. 46.

[2]) Ann. Chem. **228**, 120 [1885].

[3]) Wie sich durch Messungen mit bekannten Substanzen herausstellte, war die hier und bei den folgenden Bestimmungen verwandte grüne Spektrallinie nicht die mit F bezeichnete; ich gebe sie daher als (F) an. Diese Daten sind folglich nur unter sich vergleichbar.

[4]) Berl. Ber. **44**, 1438 [1911].

Wasser 16 Stunden am Rückflußkühler erhitzte, blieb trotz heftigen Siedens das Inden im wesentlichen unverändert; es nahm nur eine etwas dunklere Färbung an.

Offenbar war die Berührungsfläche zwischen dem Kohlenwasserstoffe und der wäßrigen Lösung zu klein. Ich vergrößerte sie durch reichliche Zugabe von erbsengroßen Bimssteinstücken und erreichte dadurch, daß nach 17 stündigem Kochen die Indenschicht ziemlich viskos geworden war. Sie wurde in Äther aufgenommen, gewaschen und bei 25 mm Druck destilliert:

Fraktion 1. Temperatur in der siedenden Flüssigkeit: 120°; im Dampf: 85—95°; etwa $^1/_5$ des gesamten Destillats, Inden.

Fraktion 2. In der Flüssigkeit: 250—280°; im Dampf: 245—255°.

Das Destillat erstarrt beim Reiben und Kühlen zu weißen Kristallen vom Fp. 50—51° (Diinden).

Weißgerber gibt außer Phosphorsäure nur noch Eisessig als Polymerisierungsmittel an. Ich erhielt auch mit wäßrigen Lösungen einiger anderer Säuren und einiger Salze unter Verwendung von Bimssteinstücken das Diinden.

b) Salzsäure:

Konzentrierte, ca. 23 %ige, Salzsäure hatte schon nach zehnstündigem Kochen das gleiche Gewicht Inden fast vollständig dimerisiert. Bei gewöhnlicher Temperatur hatten sich nach vierteljährlichem Stehen unter gelegentlichem Schütteln aus 10 g des Monomeren 2 g Diinden gebildet.

7 %ige Salzsäure war in 14 Stunden bei Siedehitze fast ohne Wirkung.

c) Schwefelsäure:

24 %ige Säure lieferte nach zehnstündigem Erhitzen mit dem gleichen Gewichte Inden etwa $^2/_5$ unverändertes und $^3/_5$ dimerisiertes Inden.

20 g 48 %ige Säure hatten 10 g Kohlenwasserstoff schon nach 9 stündigem Sieden bis auf einige Tropfen in Diinden verwandelt; bei Anwendung von 20 g Inden auf dieselbe Säuremenge blieben 2 g Inden unverändert. Dieser Unterschied in der Menge unveränderten Ausgangsmaterials kann sehr wohl auf verschieden starker Mischung der beiden Schichten beruhen.

Während also 48 %ige Säure rascher, aber in derselben Weise wirkt wie verdünntere, geht die Reaktion mit ca. 60 %iger Säure noch schneller, aber teilweise in anderer Richtung vor sich. Schon nach $2^1/_2$ stündigem Kochen gleicher Volumina Inden, Wasser und konzentrierter Schwefelsäure war kein Monomeres mehr vorhanden. Etwa $^3/_5$ ging zwischen 230—240° (20 mm) als Diinden über, dann kam, recht unscharf siedend, ein rotes

viskoses Öl zwischen 250—310°. — Nach längerem, etwa zehnstündigem, Erhitzen mit der 60%igen Säure wurde die Indenschicht gallertig oder fest. Ihre Lösungen in Äther, Benzol oder Chloroform fluoreszierten prächtig blau. Die Vakuumdestillation gab ohne Indenvorlauf ca. 60% Diinden und dann wieder das dunkelrote, bei 250—310° siedende Öl.

Beim Übergießen dieses Öles mit Eisessig hinterblieb eine geringe Menge eines hellgelben, auch in Benzol unlöslichen Kristallpulvers. Durch seinen Schmelzpunkt, ca. 320° unter Zersetzung, und durch die Farbreaktion mit Salpetersäure in seiner schwefelsauren Lösung[1]) wurde es als Truxen erkannt. Es ist wohl durch das lange Erhitzen bei der Destillation entstanden.

Die eingehendere Untersuchung des mit Truxen übergehenden roten Öles, das noch öfter bei Destillationen polymerer Indene gewonnen wurde, steht noch aus.

d) Aluminiumchloridlösungen:

Kochen mit 25%iger wäßriger Aluminiumchloridlösung veränderte Inden in 14 Stunden fast gar nicht. Vierstündiges Erhitzen mit einer etwa 33%igen Lösung hatte ein ganz ähnliches Ergebnis wie das Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure.

Eine Lösung von 1,25 g wasserfreien Aluminiumchlorids in 20 ccm Äther verwandelte 10 g Inden in etwa 2 Stunden fast vollständig ohne merkliche Erwärmung in ein weißes, zähes Harz. Die fraktionierte Vakuumdestillation dieses Harzes gab neben einigen Tropfen des Monomeren zwei an Menge fast gleiche Fraktionen:

1. Fraktion ca. 240°. Gelbliches Öl; es erstarrt auch beim Impfen mit Diindenkristallen nicht, ist also wohl recht unreines Diinden.[2])

2. Fraktion 250—320°. Rotes Öl, vom Charakter des oben erwähnten; ferner Truxen, wenn auch nur in Spuren.

e) Zinkchloridlösung:

Nach 14stündigem Kochen mit 66%iger wäßriger Zinkchloridlösung wurde nur etwa $^1/_4$ des Indens dimerisiert. Der hochsiedende Anteil war hier nur gering.

Isolierung der beiden isomeren ungesättigten Diindene.

Weißgerber gibt für reines, aus Eisessig umkristallisiertes Diinden den Fp. 51° an.

Mit 48%iger Schwefelsäure in der eben beschriebenen Weise behandeltes Inden gab ein nach mehrfach wiederholter fraktionierter Vakuumdestillation bei 230—235°$_{30}$ siedendes, farb-

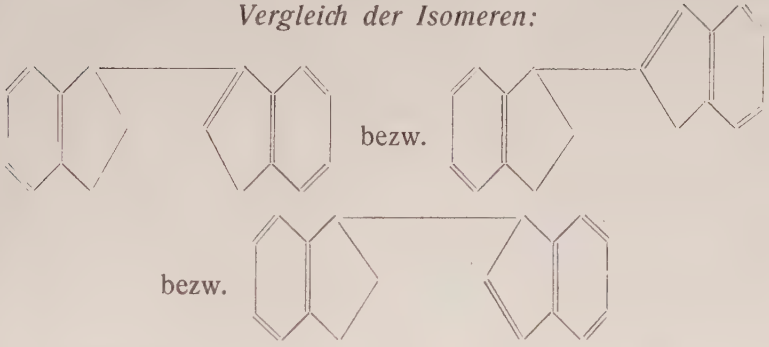
[1]) Vgl. Weger u. Billmann, Berl. Ber. **36**, 640 [1903].

[2]) Es ist noch unentschieden, ob diese Fraktion durch Depolymerisation entstanden ist.

loses Öl. Es fluoresziert intensiv blau, erstarrt zu kugeligen Aggregaten nadelförmiger Kristalle, die bei 50—51° schmelzen. Dieser Schmelzpunkt ändert sich nicht nach dem Pressen auf Ton, Abdecken mit 90%igem Alkohol und wiederholtem Destillieren.

Kristallisiert man aber aus Alkohol oder Eisessig (unter Zusatz von wenig Wasser) um, so erhält man Produkte mit höheren, schließlich unveränderlich bei 57—58° liegenden Schmelzpunkten. Dieses bei 57—58° schmelzende Diinden siedet ganz wie das niedrigerschmelzende, erstarrt zu äußerlich ganz gleichen Kristallen wie dieses, behält aber seinen Schmelzpunkt auch nach der Destillation unverändert bei.

Vergleich der Isomeren:



Schmelzen und gegenseitiges Impfen ist ohne Einfluß auf die Schmelzpunkte der beiden Diindene.

Sie entfärben, in Aceton gelöst und mit etwas Kaliumkarbonat versetzt, wäßrige Permanganatlösung in gleicher Weise, bei 0° sehr langsam, bei 20° nach einigen Minuten, ähnlich in Eisessiglösung. Beide entfärben Brom in Chloroformlösung ungefähr gleichschnell ohne Bromwasserstoffentwicklung. Dagegen unterliegen sie nicht in gleichem Maße der Autoxydation: Das Diinden vom Fp. 50—51° färbt sich an der Luft wesentlich rascher als das andere, zuerst gelb, schließlich gelbbraun; es erfährt dabei eine Gewichtszunahme von ca. 5% in einem Monat. Das braune Produkt riecht schwach nach Benzaldehyd und reagiert sauer. Ein Semikarbazon konnte jedoch nicht isoliert werden. Bei dem höher schmelzenden Präparat ist die Gelbfärbung und Gewichtszunahme an der Luft nur gering.

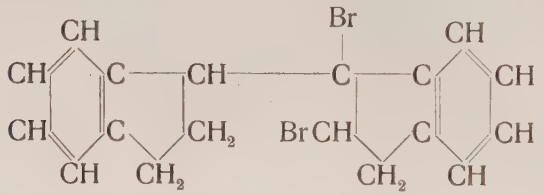
In ätherischer Lösung absorbieren die beiden Diindenpräparate recht verschieden.[1]) Das tieferschmelzende absorbiert, be-

[1]) Vgl. Tafel I, S. 15.

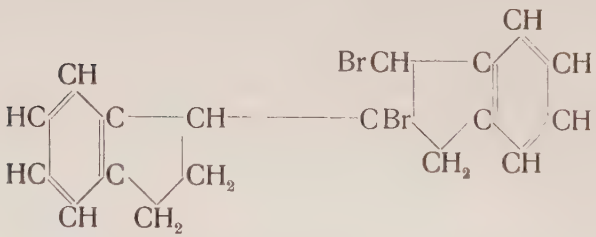
sonders in größeren Konzentrationen, weiter nach dem Rot zu; sein kleines Bändchen bei 10 mm $\frac{m}{100}$ Lösung zwischen $^1/\lambda$ 3250 bis 3300 erinnert an das bei $^1/\lambda$ 3550—3600 liegende des monomeren Indens. In ihrem weiteren Verlaufe nähern sich die beiden Kurven und schneiden sich schließlich, da der Boden des breiten Bandes für 51°-Diinden etwas höher liegt als für das bei 58° schmelzende.

Für die folgenden Untersuchungen wurde umkristallisiertes, zwischen 57—58° schmelzendes Diinden verwandt.

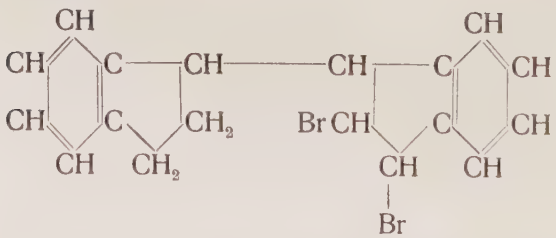
Diinden-dibromid, $C_{18}H_{16}Br_2$.



bezw.



bezw.



5 g in 40 ccm Chloroform gelöstes Diinden wurden unter Kühlung in Eiskochsalzgemisch langsam mit 3,5 g Brom in 30 ccm Chloroform versetzt. Rasche Entfärbung ohne jede Entwicklung von Bromwasserstoff. Beim Eindunsten im Vakuum hinterblieb ein dunkelbraunes, sehr zähes Öl. Man extrahierte mit Äther dunkle, ölige, wenig charakteristische Bestandteile. Als Rückstand blieb das Dibromid, das aus Äther in derben, bei 120—121° schmelzenden Formen auskristallisiert. Ausbeute: 60 % der theoretischen.

0,1434 g Substanz: 0,1378 g AgBr.[1])
$C_{18}H_{16}Br_2$: Ber. 40,79 % Br.
Gef. 40,89 % Br.

Das Dibromid ist in den meisten Flüssigkeiten löslich; der Löslichkeitsunterschied bei Temperaturänderung ist meist gering.

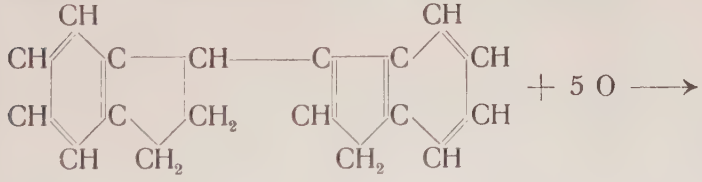
Nach dreitägigem Stehen mit alkoholischer Kaliumacetatlösung bei gewöhnlicher Temperatur blieb das Dibromid unverändert. Dagegen schieden sich mit alkoholischer Kalilauge schon nach einigen Minuten Kaliumbromidkristalle aus. Nach Verdunsten der Hauptmenge des Alkohols fällte Wasser ein rotviolettes, bromfreies Pulver.

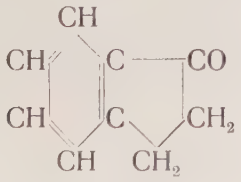
Beim Erhitzen im Vakuum spaltete Diindendibromid ebenfalls das ganze Brom ab unter Rückbildung des überdestillierenden Diindens, während etwa die Hälfte als sehr hochsiedender Rückstand im Kolben zurückblieb.

Oxydationen des Diindens (Fp. 57—58°).

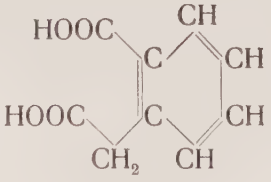
1. Mit Kaliumpermanganat:

7 g Diinden wurden in wenig Aceton gelöst und mit einer Lösung von 16 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Die Mengen waren so berechnet, daß auf 1 Mol Kohlenwasserstoff 5 Atome Sauerstoff kamen, entsprechend folgendem Reaktionsverlauf, z. B. für die Formel I:





α-Hydrindon



Homophtalsäure

Im Verlaufe von 4 Stunden war die Reaktionsflüssigkeit entfärbt. Sie enthielt reichliche Mengen Oxalsäure. Nach der

[1]) Nach der Methode von Carius muß man längere Zeit auf über 250° erhitzen, sonst fallen die Werte zu niedrig aus.

Auflösung des ausgeschiedenen Braunsteins mit Bisulfit und Schwefelsäure hinterblieb ein gelber, körniger Rückstand, dem ich mit Sodalösung die sauren Bestandteile entzog. Schwefelsäure fällte aus dieser Lösung braune Flocken aus, von denen sich ein beträchtlicher Teil in Chloroform löste. Reinigungsversuche waren mit dem löslichen sowohl als auch mit dem unlöslichen Anteil erfolglos. Doch ist die Anwesenheit von Benzoesäure wahrscheinlich, denn Phtal-, Homophtal- und Phtalonsäure ($C_6H_4\begin{cases}CO-COOH\\COOH\end{cases}$), die noch in Betracht kämen, sind in Chloroform unlöslich.

Das von Säuren befreite, etwas harzige, gelbe Produkt gab, aus Alkohol umkristallisiert, ca. 5 g wenig oder gar nicht verändertes Ausgangsmaterial, Fp. 58°. Aus der alkoholischen Mutterlauge konnte kein Semikarbazon abgeschieden werden.

2. Mit Chromtrioxyd:

Die Eisessiglösung von 15 g Diinden wurde bei ca. 50° langsam mit der berechneten Menge (ca. 24 g) in Eisessig gelösten Chromtrioxyds versetzt. Aus der resultierenden grünen Flüssigkeit entfernte ich die Hauptmenge des Eisessigs im Vakuum und schüttelte die mit Wasser verdünnte Lösung zuerst mit Benzol, dann mit Äther erschöpfend aus.

Der Ätherextrakt hinterließ beim Verdampfen rotbraune, amorphe, saure Produkte, die sich ganz wie die oben beschriebenen verhielten.

Der Benzolextrakt gab beim Eindampfen 5 g eines roten, harzigen Rückstandes, der in warmem, 90 prozentigem Alkohol fast ganz löslich war. Beim Erwärmen dieser Lösung mit je 3 g Semikarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat entstand ein Niederschlag von 2 g gelbstichigem Semikarbazon. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure und nach dem Waschen mit Benzol beginnt es sich bei 220° zu bräunen und schmilzt bei 235—237°.

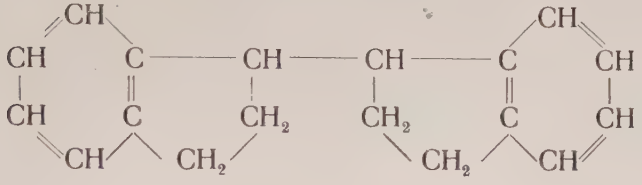
0,1087 g Substanz:	22,00 ccm Stickstoff (16°, 742 mm).
$C_{10}H_{11}ON_3$:	Ber.: 22,64 % N.
	Gef.: 22,91 % N.

Das Semikarbazon des β-Hydrindons schmilzt bei 203—205°, das von α-Hydrindon bei 239° unter Zersetzung.[1]) Das hier gewonnene Semikarbazon ist also das des α-Hydrindons.

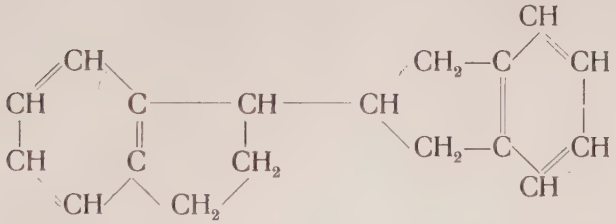
[1]) J. Lond. Chem. Soc., **71**, 241 [1897. I.].

Bei einem zweiten Oxydationsversuche wurde α-Hydrindon etwas anders nachgewiesen: Aus dem Rückstande der wie oben hergestellten benzolischen Lösung destillierten mit Wasserdampf gelbliche Öltröpfchen über, die beim Kühlen kristallinisch erstarrten und im rohen Zustande zwischen 40—50° schmolzen. Durch Erwärmen mit Phenylhydrazin und Natriumacetat entstanden gelbe Kristalle, Fp. 120—122°. Da dieses unreine Produkt höher schmilzt als reines β-Hydrindon-phenylhydrazon, Fp. 120°, so liegt das Phenylhydrazon des α-Hydrindons vor (Fp. in reinem Zustand: 127—128°).

Dihydro-diinden $C_{18}H_{18}$.



bezw.



Zur Darstellung dieser Verbindung gab ich zu siedendem ca. 90%igem Alkohol gleichzeitig eine alkoholische Diindenlösung und Natriumscheiben in großem Überschuß hinzu. Das mit Benzol aufgenommene Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert. Nach zweimaliger Wiederholung des beschriebenen Reduktionsverfahrens mit diesem Destillate, das vielleicht noch unreduziertes Diinden enthalten konnte, destillierte das Dihydrodiinden bei $225—226^{0}_{20}$, oder $239—241^{0}_{50}$:

0,1833 g Substanz:[1]) 0,6198 g CO_2; 0,1251 g H_2O.
0,1477 g „ 0,4978 g CO_2; 0,1006 g H_2O.
$C_{18}H_{18}$: Ber. C 92,26 H 7,74
Gef. C 92,21; 91,94. H 7,64; 7,62.

Mol-Gew.-Bestimmung, kryoskopisch; Lösungsmittel: Benzol, E=5,0.

[1]) Im Kupferschiffchen, mit Kupferoxyd bedeckt, verbrannt.

Lösungsmittel:	Substanz:	Δ	Mol-Gew.:	M.-G. ber.:
22,0 g	0,071	0,067	240	
„ „	0,179	0,187	217	$C_{18}H_{18}$=
„ „	0,299	0,307	221	234.

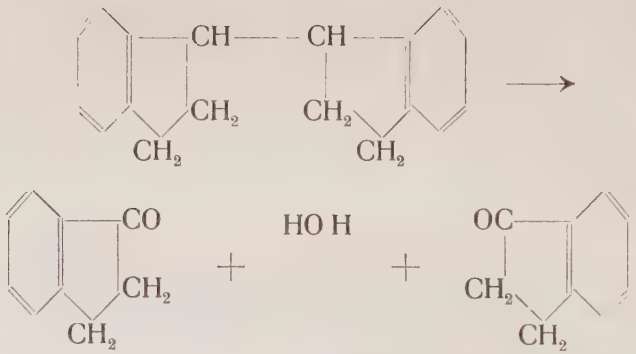
Das Dihydrodiinden fluoresziert sehr stark blau und erstarrt nicht bei — 25°.

Die Löslichkeit ist im wesentlichen der des Diindens ähnlich.

Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich das Öl hellrot, ohne sich zu lösen; beim Erwärmen tritt der Geruch nach schwefliger Säure und Dunkelfärbung auf. Das ungesättigte Diinden färbt sich dagegen mit konzentrierter Schwefelsäure tiefer rot und gibt, erwärmt, Harzabscheidung.

Oxydation des Dihydrodiindens:

5 g des Öles und 4 g Chromtrioxyd, beide in Eisessig gelöst, wurden bei 50—55° langsam zusammengegeben. Die Mengen sind für die erwartete Ketonbildung berechnet; z. B.:



Die ersten Tropfen der Chromtrioxyd-Lösung wurden nach wenigen Sekunden grün, die folgenden langsamer. Zum Schluß war die Lösung grün.

Ihre Aufarbeitung geschah ähnlich wie bei der Oxydationsmasse aus Diinden und Chromtrioxyd. Die sauren Produkte waren den dort erhaltenen recht ähnlich; auch Benzoesäure war vorhanden. Dagegen konnte aus dem indifferenten Teile ein Semikarbazon nur in Spuren dargestellt werden; die Hauptmenge bestand aus reaktionsunfähigem Harze.

Diinden-Pikrat. $C_{18}H_{16} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$.

Eine heiße konzentrierte Benzollösung von Pikrinsäure wurde zu Diinden gegeben, das mit einigen Tropfen Benzol verflüssigt

worden war. Es entstand eine tiefrote Lösung, die beim Einengen zuerst gelbe Nadeln, dann rote kugelige Kristallaggregate gab. Beim Trocknen auf Ton schlug die Farbe der Kristalle in gelbrot (fleischfarben) um.

Entsprechend den Verhältnissen bei der Darstellung des Indenprikrats schied sich hier also zuerst Pikrinsäure aus. Daher wandte ich nun das Doppelte der berechneten Diindenmenge an, doch waren auch dann die erst beim Einengen der Benzollösung erhaltenen Kristalle durch Pikrinsäure stark verunreinigt.

Mit der vierfachen Diindenmenge dargestellt, zeigten die Kristalle einen Überschuß an Diinden. Dasselbe Resultat hatte die Anwendung von molekularen Mengen der Komponenten und von an ihnen gesättigtem heißem Alkohol.

Beim Behandeln mit Lösungsmitteln wird das Pikrat noch leichter zerlegt als das Indenpikrat.

Als ich Diinden und Pikrinsäure auf ca. 50° erwärmte, erhielt ich eine tiefrote Schmelze, die beim Abkühlen ohne Farbänderung Kristallblättchen abschied, aber sonst nicht ganz erstarrte. Unter dem Mikroskop erschienen bläulich-weiße Öltröpfchen von unterkühltem Diinden. Erst beim Reiben erstarrte alles. Gleichzeitig fand wieder ein Farbwechsel nach Gelbrot statt; weiße Kristalle von Diinden bildeten sich.

Polymerisationen des Diindens (Fp. 57—58°).

Wenn man Diinden in Benzollösung mit 95 %iger Schwefelsäure schüttelt, tritt ähnlich, aber nicht so stark wie beim Inden, eine Rotfärbung ein; sie verblaßt auf Wasserzusatz und verschwindet bald ganz, während die rote Farbe des Indenharzes gegen Wasser beständig ist. Zum Vergleich der beiden Reaktionen wurden 3 g Diinden und 3 g Inden je in 9 ccm Benzol gelöst und bei 16° mit 9 ccm konzentrierter Schwefelsäure in möglichst gleicher Weise unter Schütteln versetzt. In der Diindenlösung stieg die Temperatur allmählich auf 20°, nach Zusatz der gesamten 9 ccm auf 21°. In der indenhaltigen Flüssigkeit erreichte sie nach Zugabe der ersten Tropfen Schwefelsäure sofort 50°, sank aber bei weiterem Zusatze ziemlich rasch; die Schwefelsäure wirkte dann also kühlend.

Aus dem Diinden erhält man auf solche Weise mehr oder weniger, aus Benzollösung mit Alkohol fällbare, schwefelfreie Harze von stark wechselnden Schmelzpunkten (150° und 230°). Versetzt man das Diinden unter Kühlung mit konzentrierter Schwefelsäure, so bleibt es größtenteils unverändert.

Beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine ca. 10 %ige ätherische Diindenlösung bei Zimmertemperatur erhielt ich neben

viel unverändertem Diinden etwas rotes Öl, das in warmem 90%igem Alkohol unlöslich ist und kein Brom enthält.

2. Gesättigtes Diinden.

Eine durch Belichten von Zimtsäure dargestellte α-Truxillsäure wurde nach den Angaben von Liebermann und Bergami[1]) durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in Truxon übergeführt.

Der von Clemmensen[2]) für andere cyklische Ketone beschriebenen Arbeitsweise folgend, erhitzte ich 10 g Truxon mit 200 g amalgamiertem Zink und unverdünnter roher Salzsäure. Nach etwa sechsstündigem Erhitzen war der größte Teil des Truxons unverändert. Mit Wasserdampf ging beim Kochen des Reaktionsgemisches eine kleine Menge eines gelben Öles über, das in Benzol aufgenommen werden konnte. Im Vakuum destillierten bei etwa 205^0_{20} einige Tropfen gelben, viskosen Öles, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Impfen mit Kristallen der ungesättigten Diindene war erfolglos.

0,0946 g Substanz: 0,3137 g CO_2; 0,0613 g H_2O.
$C_{18}H_{16}$: Ber. C 93,05 H 6,95.
Gef. C 90,42 H 7,24.

Mol.-Gew.-Bestimmung, nach der Gefrierpunktsmethode; Lösungsmittel Benzol. E = 5,0.

22,0 g Benzol; 0,202 g Substanz; $\Delta = 0{,}190^0$.
Mol.-Gew. Gef.: 241
Ber. für $C_{18}H_{16}$: 232.

Die Löslichkeit ist der von ungesättigtem Diinden ähnlich.

Die Substanz scheint oxydierbar zu sein. $\frac{n}{100}$ Kaliumpermanganatlösung wurde bei 0° und bei Anwesenheit von Kaliumkarbonat, wenn auch sehr langsam, entfärbt. Ein Pikrat wurde weder mit in Benzol gelöster, noch mit fester Pikrinsäure erhalten.

Die Reduktion des Truxons mit Natrium und Amylalkohol hatte ein auffallendes Ergebnis:

Als in die Suspension von 2,5 g Truxon in 150 ccm Amylalkohol bei Siedehitze Natriumscheiben eingetragen wurden (5 g

[1]) Berl. Ber. **22**, 784 [1889].
[2]) Berl. Ber. **47**, 681 [1914].

im ganzen), färbte sich die Lösung zuerst blauviolett und später tiefblau; am Ende der Reaktion war sie tief blaugrün. Gegen Wasser war die Farbe beständig, beim Ansäuern schlug sie ganz plötzlich in rotbraun um. Mit alkalischen Flüssigkeiten entstand wieder die blaugrüne Farbe. Diese Vorgänge traten beliebig oft ein.

Beim Schütteln der amylalkoholischen Lösung mit Wasser bildeten sich an der Grenzschicht gelbe Flocken. Wird der Amylalkohol verdampft und der hinterbleibende ölige Rückstand mit Äther übergossen, so erhält man noch mehr davon. Ihre heiße gelbe Lösung in Eisessig ließ beim Abkühlen gelbe Flöckchen fallen, die sich bei 320° zu schwärzen beginnen und bei 345° zersetzt sind. In siedendem Benzol oder Xylol sind sie fast unlöslich. Darin unterscheiden sie sich von Truxen, das überdies sehr leicht kristallisiert. Gegen siedende wäßrige Natronlauge sind die gelben Flocken beständig.

Ihrer Schwerverbrennlichkeit wegen konnte die Zusammensetzung der Substanz bisher nicht ermittelt werden.

C. Hochpolymere Indene.

1. Polymerisation durch konzentrierte Schwefelsäure, Aluminium-, Calcium- und Zinkchlorid.

Metainden $(C_9H_8)_{16} — (C_9H_8)_{22}$.

a) *Versuche mit konzentrierter Schwefelsäure.*

Gibt man konzentrierte Schwefelsäure zu Inden, oder besser umgekehrt Inden zu Schwefelsäure, so umgibt sich jeder einfallende Tropfen mit einer dicken Schicht von rotem Harz. Die Wärmeentwicklung ist dabei so stark, daß bei ungenügender Kühlung das Inden lokal zum Sieden gerät. In diesem Falle tritt außerdem eine sehr starke Oxydation durch die Schwefelsäure ein, die zur Bildung von schwefliger Säure und von schwarzen teerigen Produkten führt. Sorgt man dagegen für gute Kühlung und wirkungsvolles Rühren, so ist der Schwefligsäuregeruch nur schwach. Der Niederschlag ist fleckig, hell- bis dunkelrot und wird so hart, daß man ihn pulverisieren kann. Aus seiner mit Wasser gewaschenen Benzollösung entsteht mit absolutem Alkohol eine schwammige Fällung, die bald körnig wird. Nach mehrfach wiederholtem Umfällen erhält man aus der anfangs rötlichen Masse ein weißes, amorphes, geruchloses Pulver. Zur Analyse wurde ein bei ca. 265° schmelzendes Präparat verwandt.

0,1591 g Substanz: 0,5143 g CO_2; 0,0964 g H_2O.
$(C_9H_8)x$: Ber.: C 93,05 % H 6,95 %
Gef.: C 92,84 „ H 6,78 „

Es ist in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff sehr reichlich, in Äther und Essigester etwas weniger, in Alkohol und Eisessig auch bei Siedehitze nur in geringem Maße löslich. Die rotbraunen Lösungen des Rohproduktes zeigen häufig blaue Fluoreszenz, in den gelben Lösungen des gereinigten weißen Produktes ist sie nicht zu bemerken.

Der unscharfe Schmelzpunkt des weißen Polymeren wechselt nach verschiedenem Umfällen unregelmäßig innerhalb 230—280°. Es gelang nicht, bei dieser Reinigungsmethode oder durch Auskochen mit Eisessig zu einem konstant schmelzenden Körper zu kommen.

Für die Molekulargewichtsbestimmungen verwandte ich verschieden schmelzende, bei verschiedenen Darstellungen erhaltene Präparate:

Mol-Gew.-Bestimmungen, kryoskopisch, Lösungsmittel: Benzol.
E = 5,0.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol-Gew. gef.	Mol-Gew. ber.
22,0 g	0,500	0,050	2272	
22,0	0,410	0,055	[1694]	
„	0,801	0,092	1982	
„	1,258	0,145	1966	
17,6	0,695	0,090	2230	$(C_9H_8)_{16}$ = 1856
17,6	0,862	0,132	1858	
„	1,679	0,257	1853	$(C_9H_8)_{18}$ = 2088
13,2	0,645	0,100	2443	
„	1,351	0,215	2380	$(C_9H_8)_{20}$ = 2320
8,8	0,516	0,135	2124	
„	1,191	0,350	1938	$(C_9H_8)_{22}$ = 2552
22,0	0,632	0,044	[3265]	
„	1,581	0,122	[2950]	
„	2,677	0,240	2540	
„	3,710	0,360	2000	

Mol-Gew.-Bestimmung, ebullioskopisch, Lösungsmittel: Chloroform.
E = 3,8.

22,3	0,460	0,045	[1740]
„	0,950	0,080	2380

Sieht man von zwei extrem niedrigen und zwei extrem hohen Werten ab, so ergibt sich ein Schwanken des Molekulargewichts zwischen rund 1850 und 2500, oder etwa dem 16- und 22-fachen des Indens, manchmal in ein und derselben

Lösung. Daß hierfür nicht die Konzentration allein verantwortlich zu machen ist, geht daraus hervor, daß auch bei gleichem Gehalte verschiedene Lösungen verschiedene Molekulargewichte messen lassen.

Das Polymere entfärbt weder Brom in Chloroform-, noch Permanganat in Eisessiglösung.

Mit Schwefelsäure färbt es sich, besonders in Benzollösung, nach einiger Zeit rötlich. Bichromat-Schwefelsäurelösung erzeugt nur oberflächliche Rötung.

Verhalten des Metaindens bei hohen Temperaturen.

Nach siebzigstündigem Erhitzen auf 200° ist es graustichig geworden:

Mol-Gew.-Bestimmung, kryoskopisch, Lösungsmittel: Benzol.

E = 5,0.

Lösungsmittel:	Substanz:	Δ:	Mol.-Gew. gef.	M.-G. ber.:
22,0 g	0,504 g	0,045	2546	$(C_9H_8)_{22}$
„ „	1,012 g	0,090	2568	= 2552.

Erhitzt man dagegen im geschlossenen Rohre, so tritt bei nur wenig höherer Temperatur nach derselben Zeit weitgehende Veränderung ein: 12 g Metainden gaben, 66 Stunden auf 200—220° erhitzt, eine dunkelbraune, harzige Grundmasse, in der sich zahlreiche nadelförmige Kristalle befanden. Indengeruch war nicht zu bemerken. Die Reaktionsprodukte wurden nacheinander mit Alkohol, Benzol und Chloroform bis zur angenäherten Erschöpfung ausgekocht.

Alkohol nimmt die Hauptmenge auf und läßt sie beim Erkalten zum Teil harzig ausfallen.

Benzol löst den Rest der Reaktionsmasse bis auf einen kleinen, hellgelben Rückstand und gibt nach dem Abkühlen ein gelbrotes, amorphes, körniges Pulver. Dieses und das aus Alkohol erhältliche Produkt dürften andere polymere Indene enthalten. Da ihre Reinigung schwierig ist, gab ich die weitere Untersuchung vorläufig auf. Die geringe Löslichkeit des gelbroten Pulvers in Benzol steht in immerhin auffallendem Gegensatz zu dem sonst allgemein zu beobachtenden Verhalten der polymeren Indene gegen Benzol.

Der von Benzol nicht gelöste Rückstand wurde in viel siedendem Chloroform aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich etwa 0,5 g feine, filzige, hellgelbe Nadeln aus. Nochmals umkristallisiert, beginnen sie sich bei 300° zu bräunen und bei 320° zu sintern.

0,1154 g Substanz: 0,397 g CO_2; 0,0580 g H_2O.
$(C_9H_6)x$: Ber.: C 94,72 H 5,28
Gef.: C 93,82 H 5,63

Also liegt ein durch polymeres Inden verunreinigtes Truxen vor. Es ist hier in verhältnismäßig großer Menge entstanden.

Destillation des Metaindens bei Atmosphärendruck.

Bei einer Heizbadtemperatur von ca. 350° erhielt ich aus 15 g Metainden zunächst ca. 6 g eines bis 190° übergehenden Destillates, also Inden, eventuell mit Hydrinden gemengt. Dann mußte mit freier Flamme erhitzt werden, um zwischen 200—310° weitere 6 g rotgelbes, zähes Öl überzutreiben. Aus dieser Fraktion fällte Eisessig einige orange Nädelchen, die sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit als Truxen erwiesen. Die essigsaure Lösung enthielt etwas ungesättigtes Diinden.

Im Ansatzrohre des Destillierkölbchens schieden sich grüne fluoreszierende Kristalle ab, die, aus Eisessig umkristalliert, bei 205° schmolzen. Leider reichte ihre Menge zur Analyse nicht hin. Es konnte also nicht entschieden werden, ob es sich hier um ein polymeres Inden, oder, was wahrscheinlicher ist, um ein wasserstoffärmeres, truxen- oder chrysenartiges Produkt handelte.

Destillation des Metaindens bei 20 mm Druck.

Erst bei 320—350° Außentemperatur begann unter gelinder Nebelbildung zwischen 90—100° langsam gelbliches Inden zu destillieren. Allmählich stieg das Thermometer im Dampf auf 200—250°, ein etwas viskoseres und stärker gelbes Öl ging über. Nach vierstündiger Destillation erhielt ich aus 10 g Metainden etwa 2,5 g Destillate.

Aus der Fraktion 200—250° wurde durch heißen Alkohol ungesättigtes Diinden herausgelöst, das beim Erkalten in Nadeln auskristallisierte; Fp. 52—53°.

Der bedeutende Rückstand im Destillierkolben war nicht vollständig in Benzol löslich. Ungelöst blieb Truxen als gelblich-grünliches, kristallinisches Pulver.

Aus der Benzollösung fällte Alkohol ein bräunlich-gelbes, nach erneutem Umfällen hellgelbes, amorphes Pulver, das unscharf bei 155° schmolz:

0,1253 g Substanz: 0,4290 g CO_2; 0,0784 g H_2O.
$(C_9H_8)x$ Ber. C 93,05 H 6,95
Gef. C 93,39 H 7,00.

Mol-Gew.-Bestimmung, kryoskopisch, Lösungsmittel: Benzol.
E = 5,0.

Lösungsmittel:	Substanz:	Δ:	Mol.-Gew. gef.	M.-G. ber.
8,8 g	0,283 g	0,215	748	$(C_9H_8)_6$
„ „	0,566 „	0,420	781	= 696.
8,8 g	0,330 „	0,265	708	
„ „	0,502 „	0,415	686	

Danach liegt ein angenähert hexamolekulares Inden vor.

Verhalten des Metaindens im Lichte.

Bei der Lichtpolymerisation des Indens entsteht Metainden. Um zu entscheiden, ob dieses sich umgekehrt durch Belichten depolymerisieren läßt, wurden Benzollösungen unter verschiedenen Bedingungen an sonnigen Sommertagen dem Sonnenlichte ausgesetzt:

1. 10%ige Lösung in Glasrohr
2. 10%ige Lösung in Quarzrohr
3. 1%ige Lösung in Glasrohr.

In 1. und 2. war nach 14 Tagen, in 3. nach 6 Wochen keine Brom oder Permanganat entfärbende Substanz nachweisbar.

b. Versuche mit Aluminium-, Calcium- und Zinkchlorid.

Ein Körnchen Aluminiumchlorid färbte sich in unverdünntem Inden oder in seiner Benzollösung an den vorspringenden Punkten der Oberfläche rot bis schwarz, quoll, besonders bei leichtem Erwärmen, auf und verwandelte die wasserhelle Flüssigkeit bald in ein rotes, zähes Harz.

Chlorcalcium wirkte ohne starke Farbvertiefung ein: 8 g frischdestilliertes Inden waren in einer dunkel gehaltenen Flasche mit einem Körnchen geschmolzenen Chlorcalciums versetzt worden. Nach etwa einem Monat entstand auf Zusatz von Alkohol eine weiße Fällung von ca. 0,1 g; Fp. ca. 200°.

Über Chlorzink wird Inden allmählich gelb und außerordentlich zähflüssig.

2. Photopolymerisation bei 19—21°.

a) Belichtung des Indens in Stickstoffatmosphäre.

In der früher beschriebenen Weise wurde Inden unter Stickstoff in 14 Glasröhrchen eingeschmolzen und im Thermostaten bei 19—21° durch zwei Bogenlampen aus einer Entfernung von 50 cm belichtet.

Die Dicke der Wasserschicht zwischen dem Thermostatenfenster und den gefüllten Röhrchen betrug etwa 1 cm.

Vorversuche ergaben, daß kurze Belichtungszeiten den Exponenten der Präparate nur ganz wenig änderten:

Belichtungszeit in Stunden	n_c^{20}
2	1,56 940
7	1,56 966
18	1,56 992

Beim Hauptversuche wurde daher länger, nun allerdings mit Unterbrechungen belichtet. In der folgenden Tabelle gebe ich die Zahl der Dunkelstunden mit an, die zwischen die gesamte davorstehende Belichtungszeit fallen:

Belichtungszeit in Stunden	Dunkelzeit	Versuchsreihe I. n_c^{20}	Versuchsreihe II. n_c^{20}
13	21	1,56 938	1,56 951
41	158	1,56 976	1,56 976
65	447	1,56 999	1,56 992
90	590	1,57 011	1,56 999
113	712	1,56 999	1,56 992

In einem flachen Glaskölbchen hatte sich Inden nach fast einjähriger Sonnenbelichtung nur ganz schwach gelblich gefärbt.

n_c^{20}: 1,57523; $n_{(F)}^{20}$ 1,59840; $n_{(F)} - n_c$ 0,02317

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol, kryoskopisch;

Lösungsmittel:	Substanz:	Δ:	Mol.-Gew. gef.:	Mol.-Gew. ber.:
22,0 g	0,206 g	0.390	120	C_9H_8=116.
„ „	0,477 „	0,885	123	

Aus 50 g Reaktionsmasse fielen auf Zusatz von 250 ccm Alkohol etwa 4,0 g (8%) weißes Harz aus. Beim Abpressen auf Ton wurde es körnig, begann bei 145° zu sintern und schmolz unscharf bei 160°. Essigester löste in der Siedehitze, beim Abkühlen schied sich ein zähes Harz ab, das nach starkem Kneten und Pressen auf Ton Lösungsmittelreste verlor. Dann war es wieder weiß und körnig, begann bei 200° zu sintern und bei 220° zu schmelzen. Die Ausbeute betrug 1 g.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol, kryoskopisch.

Lösungsmittel:	Substanz:	Δ:	Mol.-Gew.:	Mol.-Gew: ber.:
17,6 g	0,322 g	0,050	1830	$(C_9H_8)_{16}$=1856
„ „	0,867 „	0,133	1850	

Aus der Essigester-Mutterlauge dieses Polymeren entstand durch Fällen mit Alkohol ein gelbliches, sandiges Produkt vom unscharfen Fp. 170° in einer Menge von etwa 1 g. Sein Molekulargewicht ist etwa die Hälfte des vorigen:

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol, kryoskopisch:

Lösungsmittel:	Substanz:	Δ:	Mol.-Gew. gef.:	Mol.-Gew. ber.:
8,8 g	0,316 g	0,200	895	$(C_9H_8)_8 = 928.$
„ „	0,560 „	0,360	884	

b) Belichtung des Indens unter fast luftfreiem Stickstoff.

Je 15 g Inden schmolz ich nach nur $^1/_2$ stündigem Durchleiten von Stickstoff in eine Glas- und in eine Uviolglasröhre ein.

Obwohl nur Spuren von Sauerstoff vorhanden sein konnten, war der Inhalt beider Röhren nach einjähriger Belichtung bräunlichrot gefärbt:

Uviolglasinhalt: n_c^{20} 1,58058

Glasinhalt: n_c^{20} 1,57868.

In dem lichtdurchlässigeren Gefäße hat sich also der Exponent stärker geändert. Doch untersuchte ich beide Produkte zusammen:

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol, kryoskopisch:

Lösungsmittel:	Substanz:	Δ;	Mol.-Gew. gef.:	Mol.-Gew. ber.:
22.0 g	0,193 g	0,342	128	$(C_9H_8)=116.$
„ „	0,447 „	0,787	129	

Der Unterschied des Molekulargewichts gegen das in reinem Stickstoff belichteten Indens ist außerhalb der Fehlergrenze. Übereinstimmend damit fiel auch durch Alkohol viel mehr polymeres Harz nieder, nämlich $2^3/_4$ g auf Zusatz von 90 ccm Alkohol zu 18 g des belichteten Indens, das sind ca. 15 %. Das Produkt war bräunlich, nach Abpressen auf Ton sandig; es schmolz recht unscharf bei 180°. Sicherlich ist es ein Gemisch von mehreren Polymeren; doch untersuchte ich es nicht weiter, da vollkommene Analogie zu den Befunden unter a) unzweifelhaft zu sein scheint.

c) Belichtung benzolischer Lösungen des Indens unter fast luftfeiem Stickstoff.

50 %ige Benzollösungen von Inden wurden analog wie bei b) in Röhren aus gewöhnlichem Glase und aus Uviolglas nach ca. $^1/_2$ stündigem Durchleiten von Stickstoff eingeschmolzen.

Auch hier hatte sich der Inhalt beim Belichten gebräunt. Die beiden äußerlich ganz ähnlichen Produkte wurden gemeinsam untersucht.

Da beim Entfernen des Benzols sich sicher auch Inden in unkontrollierbarer Menge verflüchtigt, sah ich hier von Messungen des Brechungsexponenten und des Molekulargewichts ab. Nachdem das Lösungsmittel angenähert verdampft war, fällte ich wieder mit der fünffachen Menge Alkohol. Aus ca. 25 g Inden entstanden nur 2,5 g braunes, amorphes Pulver, also ca. 10% gegenüber 15% beim vorigen Versuche b). Bei fraktioniertem Umfällen mit Alkohol aus der Benzollösung erhielt ich zuerst ca. 1 g vom Fp. 195—205°, dann etwa ebensoviel mit dem Fp. 215—220°. Das Molekulargewicht dieses letzten Produktes dürfte dem des unter a) beschriebenen, ähnlich schmelzenden gleichen, das des andern etwas geringer sein.

d) Belichtung des Indens in Luft.

Die Belichtung fand in zugeschmolzenen Glasröhrchen unter den S. 67 beschriebenen Lichtverhältnissen statt.

Belichtungszeit: in Stunden	Dunkelzeit:	n_c^{20} des belichteten Indens:	n_c^{20} [1]) des dunkel aufbewahrten Indens:
7	36	1,56960	1,56945
$38^1/_2$	$393^1/_2$	1,57075	1,56992
$57^1/_2$	$494^1/_2$	1,57050	1,56978
80	616	1,57069	1,56985

Die gesamte Dunkelzeit des nicht belichteten Indens ergibt sich durch Addition der in der betreffenden Zeile stehenden Licht- und Dunkelzeiten.

Schon bei der zweiten Messung war beträchtliche Flockenabscheidung in beiden Proben zu bemerken; refraktometriert wurde die klare, nur schwach gelbe Lösung.

Nebenversuch. Inden wird nach Kraemer und Spilker[2]) beim Aufbewahren hellgrün, im Lichte verschwindet diese Färbung wieder. Ich bewahrte Inden dunkel in einem weithalsigen Gläschen auf, das ich zeitweise öffnete. Nach einigen Tagen war der Inhalt stark gelb. Mehrere Proben davon entfärbten sich im Sonnenlichte bei Luftzutritt zunächst rasch; später trat aber stärkere Gelbfärbung ein. An Stelle der zuerst ausgeschiedenen, allmählich verschwindenden Flocken entstand eine schwache Ausscheidung weißer Kriställchen.

---

[1]) Zum Vergleich wiederholt; vgl. S. 52.
[2]) Berl. Ber. **23**, 3277 [1890].

3. Dunkel-Polymerisation bei höheren Temperaturen in Stickstoffatmosphäre.

a) Bei 115—118°:

12 Glasröhrchen, in denen je ca. 1 g Inden unter Stickstoff eingeschmolzen war, wurden im Thermostaten auf 115—118° erhitzt. Die Pausen zwischen den Erhitzungszeiten seien (wegen eventueller thermischer Nachwirkung) in der Tabelle und in der Kurve (Seite 25) mit vermerkt. Zu berücksichtigen ist noch, daß hier nicht nur die Wärme wirkt, sondern auch der Druck. Er berechnet sich für 115° auf rund 2 atm.

Erhitzungszeit:	Zwischenzeit:	n_c^{20}	$n_{(F)}^{20}$	$n_{(F)}-n_c$	n_c^{20}	$n_{(F)}^{20}$	$n_{(F)}-n_c$
in Stunden:		Reihe I:			Reihe II:		
0	0	1,56940	1,59274	0,02334	1,56940	1,59274	0,02334
8	15	56966	59292	2326	56972	59304	2332
16	17	56960	59304	2344	56960	59298	2338
24	16	56972	59316	2344	56979	59316	2337
40¼	32	57012	59341	2329	57018	59353	2335
62¼	24	57012	59335	2323	57012	59341	2329
78¼	17	57012	59347	2335	56992	59322	2330

b) Bei 130°:

Nach 70stündigem Erhitzen auf 130° im zugeschmolzenen Rohre war der Kohlenwasserstoff nur wenig verändert; er hatte eine grünlichgelbe Färbung angenommen; beim Öffnen zeigte sich kein Druck.

c) Bei 175—178°:

12 Röhrchen wie bei a) wurden im Meyerschen Öfchen durch siedendes Anilin auf 175—178° erhitzt; Druck angenähert 2,6 atm. —

Erhitzungszeit:	Zwischenzeit:	n_c^{20}	$n_{(F)}^{20}$	$n_{(F)}-n_c$	n_c^{20}	$n_{(F)}^{20}$	$n_{(F)}-n_c$
in Stunden:		Reihe I:			Reihe II:		
8	15	1,57481	1,59802	0,02321	1,57607	1,59941	0,02333
16	17	57903	60228	2324	57757	60078	2321
24	16	58429	60745	2316	58204	60530	2326
40¼	32	58924	61228	2304	58919	61236	2317
62¼	24	59876	62164	2288	59688	61981	2293
78¼	17	60206	—*)	—	60081	—*)	—

*) Linien sehr unscharf.

Der Inhalt der letzten Röhrchen, die also 78 Stunden auf 175—178° erhitzt worden waren, war intensiv gelb und zähflüssig.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol, kryoskopisch.

Lösungsmittel:	Substanz:	Δ:	M-G. gef.:	M.-G. ber.:
22,0 g	0,456 g	0,580	178	
„ „	0,844 „	1,080	178	$(C_9H_8)=116$.

Das Molekulargewicht ist also auf mehr als das anderthalbfache gestiegen.

d) Bei 190—200°:

Zur eingehenderen chemischen Untersuchung dienten Proben, die etwa 90 Stunden im geschlossenen Rohre unter Stickstoff auf 190—200° erhitzt worden waren. Das Inden war dann kolophoniumartig rotbraun und glasig geworden. Durch Destillation mit Wasserdampf entfernte ich das unverändert gebliebene Inden, aus 50 g nicht mehr als 3—4 ccm. Im Kolben blieb ein rotbraunes Harz von terpenartigem Geruch. Mit Benzol ist es fast in jedem Verhältnis mischbar, bis auf einen ganz geringen unlöslichen Rest.

Dieser besteht aus roten Kriställchen, die sich aus Xylol umkristallisieren lassen, ohne daß sie dadurch farblos würden. Durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, ihren hohen Schmelzpunkt (bei 330° unter Schwärzung), sowie durch die Färbung mit Schwefelsäure und Salpetersäure erwiesen sie sich als Truxen.

Zur Trennung des in Benzol löslichen Polymerengemisches wollte ich die Löslichkeitsunterschiede in niedrigsiedendem Petroläther (Sdp. ca. 33°) benutzen. Bei der Destillation waren nach den Erfahrungen am Metainden weitere Reaktionen, Polymerisationen, Depolymerisationen und Wasserstoffabspaltungen zu gewärtigen. Den von Benzol befreiten Rückstand kochte ich mehrmals nacheinander mit je 200 ccm des Petroläthers aus und erhielt Lösungen, aus denen sich beim Abkühlen hellgelbe, amorphe Substanzen ausschieden mit den Schmelzpunkten: 120—125° (1. u. 2. Petroläther-Extrakt), 155° (3.), 190—200° (4.), 200—210° (5. Extrakt). Der geringe, hellgelbe, in Petroläther nicht gelöste Rückstand schmolz noch etwas höher, bei 220—230°. Weiteres Behandeln mit dem Lösungsmittel änderte aber die Schmelzpunkte immer wieder, so daß keine einheitlichen Produkte vorlagen. Von der zweiten Fraktion addierten 0,2 g in Chloroformlösung etwa 0,04 g Brom, oder auf 2 C_9H_8 ca. $^1/_4$ Mol. Brom; sie entfärbte auch in Eisessiglösung Permanganat.

Beim Eindunsten der Petroläthermutterlaugen entstanden rötliche Harze, die sehr hartnäckig Lösungsmittelreste zurückhalten.

In einem zweiten Gange versuchte ich die Trennung der Polymeren durch Fällung ihrer Benzollösungen mit Alkohol zu erreichen. Nach sehr häufig wiederholtem fraktioniertem Umfällen kam ich zu hellgelben, amorphen Pulvern, die unscharf bei 80—90°, 120—130°, 150—170°, 190—200° schmolzen. Auch diese Produkte ändern ihre Schmelzpunkte bei jedem weiteren Umfällen. Aus den eingeengten Filtraten dieser Fällungen erhielt ich rotbraune Anteile, teils pulvrig, teils zähflüssig, die noch eingehender Reinigung zu bedürfen schienen. Aber mit Eisessig und mit Essigester waren beim Umlösen keine wesentlichen Änderungen der Präparate zu verzeichnen. Pikrate konnten aus ihren alkoholischen Lösungen nicht abgeschieden werden.

Eines der zähflüssigen Präparate löste sich in heißem Alkohol; beim Abkühlen fiel ein hellgelbes Pulver mit dem Fp. 70—80° aus. Beim Wiederholen dieser Operation erhielt ich ein bei 123—126° schmelzendes Produkt, das bei weiterem Umfällen seinen Schmelzpunkt immer noch änderte. Ähnlich verhielten sich andere Rohprodukte bei diesem Reinigungsverfahren.

Die Trennung der verschiedenen Polymeren mit Hilfe ihrer Löslichkeitsunterschiede wurde dann abgebrochen.

Um einen ungefähren Anhalt über den Polymerisationsgrad der verschiedenen Präparate zu erhalten, untersuchte ich folgende Proben auf ihr Molekulargewicht in Benzol nach der Gefriermethode:

a) Hellgelbes, amorphes, gesättigtes Polymeres, Fp. ca. 155°:

Lösungsmittel:	Substanz:	Δ:	Mol.-Gew. gef.:	M.-G. ber.:
22,0 g	0,326 g	0,080	928	$(C_9H_8)_8$=928
„ „	0,848 „	0,200	965	

b) Hellgelbes, amorphes, gesättigtes Polymeres, Fp. ca. 220°:

8,8 g	0,136 g	0,055	1400	$(C_9H_8)_{12}$=1392
„ „	0,201 „	0,085	1320	

Die Benzollösungen sind braunstichig gelb.

4. Verhalten des Indens gegen Jod.

a) Verhalten gegen Jod in Jodkaliumlösung.

Beim Schütteln mit wäßriger konzentrierter Jod-Jodkaliumlösung verwandelte sich Inden nach 1—2 Stunden in einen dunklen festen Kuchen, dessen Pulver braun war. Durch vorsichtiges Behandeln mit kaltem Aceton wurde anhaftendes Jod entfernt. Das nunmehr gelbbraune Harz löste sich bis auf einen kleinen weißen Rückstand (1 g aus 20 g Inden), von dem weiter unten

berichtet werden soll, in warmem Aceton und fiel daraus auf Zusatz von Alkohol als rotstichig-weißes Pulver, Fp. ca. 150°, aus.

0,2078 g Substanz: 0,008 g Ag J; entspr. 2,1 % J.

Jod-dodeka-inden $C_{108}H_{95}J$.

Der acetonunlösliche weiße Rückstand ließ sich aus seiner benzolischen Lösung durch Alkohol in schwammigen Flocken fällen. Nach Abpressen auf Ton erhielt ich ein weißes, amorphes Pulver, Fp. unscharf 200—210° unter Gasentwicklung.

Jodbestimmung nach Baubigny und Chavanne[1]):

0,2446 g Substanz: 0,0408 g Ag J.

$C_{108}H_{95}J$: Ber. 8,36 % J.

Gef. 9,01 % J.

Mol.-Gew.-Bestimmung, kryoskopisch, Lösungsmittel: Benzol. E = 5,0.

Lösungsmittel:	Substanz:	Δ:	M.-G. gef.:	M.-G. ber.:
17,6 g	0,221 g	0,042	1495	$C_{108}H_{95}J$=1519.
„ „	0,450 „	0,087	1470	

Das Jod-dodeka-inden liefert mit Benzol, Chloroform und anderen Flüssigkeiten schwach gelbliche, violett fluoreszierende Lösungen. Es ist schwerlöslich in Alkohol und Aceton.

In siedendem Benzol bleibt es unverändert. In siedendem Paraffinöl tritt geringe Zersetzung unter Gelbfärbung ein, die auch beim Abkühlen bestehen bleibt. Erhitzt man das Jodid für sich, so bräunt es sich. Ähnlich ist das Ergebnis der Belichtung der benzolischen Lösung: Gelbfärbung, die im Dunkeln nicht verschwindet. In allen diesen Fällen ist freies Jod nicht nachzuweisen.

b) Belichtung des Indens in Gegenwart von Jod im Sonnenlichte.

1. 1 g Inden in ca. 50 %iger benzolischer oder ätherischer Lösung, versetzt mit 2,5 g Jod in dem entsprechenden Lösungsmittel: Erwärmung, Abscheidung von viel dunklem, zähem Harz.

2. 5 g Inden in 25 %iger benzolischer Lösung, dazu 0,5 g in Benzol gelöstes Jod unter Kohlendioxyd: Ganz wenig dunkles Harz; die Lösung enthält nach 3 Tagen noch freies Jod. Alkohol fällt aus der von freiem Jod und überschüssigem Benzol befreiten Lösung viel braunes, sehr zähes Harz von nur geringer Löslichkeit in Aceton; es ist jodhaltig und vielleicht dem Jod-dodeka-inden ähnlich.

3. 10 g Inden in 20 ccm Benzol gelöst, geben mit 0,2 g Jod unter Kohlendioxyd nach einigen Tagen ca. 60 mg violettschwarzes, amorphes Jodid als Niederschlag. Aus der ungebun-

[1]) Vgl. H. Emde, Chem. Ztg. 1911. 450.

denes Jod enthaltenden Lösung entsteht nach dessen Entfernung beim Eindampfen ein dunkles, jodhaltiges Harz, das beim Erwärmen sein Halogen abspaltet.

4. Zwei 50 %ige benzolische Lösungen von je 15 g Inden wurden mit je 0,1 g Jod unter Stickstoff in ein Glas- und in ein Uviolglasrohr eingeschmolzen. Nach etwa einjähriger Belichtung befanden sich geringe Mengen kristallinischer Abscheidungen in beiden Röhren.

Die noch Jod enthaltenden Filtrate gaben (nach dessen Entfernung) mit Alkohol schwache, braune, amorphe Fällungen, Fp. ca. 200°.

Indendijodid:

Die dunkelbraunen, mit Benzol gewaschenen Kristalle, 0,2 g insgesamt, wiesen viel Jod auf. In Benzol, Äther, Essigester schwer, in Alkohol leichter löslich, aber nicht daraus umkristallisierbar. Nach einigen Stunden färben sich die anfänglich gelben Lösungen rot oder rotviolett durch das aus dem Jodid gebildete freie Jod. Niedrigsiedender Petroläther färbt sich bei gelindem Erwärmen mit dem Jodid sofort rotviolett. — Dieses Verhalten läßt mich vermuten, daß in dem kristallisierten Körper ein Indendijodid vorlag. Nach den vielen Reinigungsversuchen blieb leider nicht genügend Material zur Analyse übrig.

5. In der Hoffnung, wieder das Dijodid zu erhalten, stellte ich folgenden Versuch an: Eine 50 %ige benzolische Lösung von 15 g Inden wurde mit 0,1 g Jod unter Kohlendioxyd etwa einen Monat belichtet. Es trat aber keine Ausscheidung ein, freies Jod war in der braunroten Lösung nicht nachweisbar.

II. Polymerisationen der Zimtsäure.

Polymerisationsversuche bei 160°.

10 g Zimtsäure wurden im Ölbade 20 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die Substanz färbte sich gelbbraun; starker Benzaldehydgeruch zeigte die eingetretene Oxydation an. Beim Aufnehmen mit Äther blieb kein unlöslicher Rückstand, so daß also Truxillsäure nicht zugegen war.

Als ich die Oxydation durch ständiges Überleiten von Kohlendioxyd verhinderte und etwas länger, 30 Stunden, erhitzte, war das Reaktionsprodukt wieder vollständig ätherlöslich.

Zwanzigstündiges Erhitzen im Einschlußrohre lieferte Wasser und ein gelbbraunes, angenehm säuerlich riechendes Öl, in der Hauptsache wohl Zimtsäureanhydrid. Beim Lösen in Äther hinterblieb ein weißer, pulvriger Rückstand, aus 5 g Zimtsäure

allerdings so wenig, daß nur eben eine Schmelzpunktsbestimmung damit ausführbar war: Geringes Sintern bei ca. 130° zeigte noch Spuren von Zimtsäure an, bei 220° begann sich allmählich ein Meniskus zu bilden. Danach scheint Truxillsäure vorzuliegen. Als ich 8 g Zimtsäure mit dem halben Gewichte Wasser 55 Stunden im Einschlußrohre erhitzte, bildeten sich ca. 20 mg in Äther unlösliches, weißes Pulver, das bei 285°, also etwas höher als α-Truxillsäure (278°)[1]) schmolz. Das Pulver hatte, mit reiner α-Truxillsäure gemischt, einen nicht wesentlich erniedrigten Schmelzpunkt.

Polymerisationen in siedenden Lösungen.

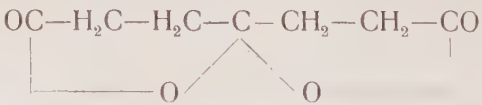
Nach 22 stündigem Sieden in 25 %iger Naphtalinlösung wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der Rückstand war vollständig ätherlöslich. Kochen in 20 %iger Xylollösung führte zu demselben Resultat.

Aus 10 g in 50 g Äthylenbromid erhitzter Zimtsäure erhielt ich nach 14 stündigem Sieden 0,2 g α-Truxillsäure, die durch ihre Löslichkeit und ihren Schmelzpunkt identifiziert wurde.

III. Polymerisationen einiger Derivate des 3-Ketopentadiens.

A. Zur Photochemie des Dimethyl- und des Diäthylesters der sym. Ketopentadiendicarbonsäure.

Darstellung der beiden Ester nach den Angaben von Straus[2]) aus den entsprechenden Acetondiessigsäureestern. Diese wurden nach Volhard[3]) folgendermaßen erhalten: Bernsteinsäure wird längere Zeit zu gelindem Sieden erhitzt; dabei entstehen Bernsteinsäureanhydrid und das Dilakton der Acetondiessigsäure:



Aus 1000 g roher Bernsteinsäure erhielt Volhard 215 g rohes Dilakton. Die Ausbeute wechselt mit der Erhitzungsdauer.

[1]) Nach Pogossianz, Inaug.-Diss. Leipzig 1912, S. 54.
[2]) Berl. Ber. **37**, 3293 [1904].
[3]) Ann. Chem. **253**, 206 ff. [1889].

Nach 8stündigem Erhitzen von 325 g Bernsteinsäure erhielt ich 70 g des auf Ton getrockneten, noch gelben Körpers.

Zur Estergewinnung erhitzt man das Dilakton in dem betreffenden Alkohol unter Einleiten von Salzsäuregas. Die Ester werden in Chloroformlösung bromiert und durch Erwärmen mit Chinolin unter Abspaltung von Bromwasserstoff in die Ester der Ketopentadiendikarbonsäure übergeführt:

$$\mathrm{R\,OOC{-}HC{=}HC{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH{=}CH{-}COO\,R}$$

Beide sind gelb; der Dimethylester hat nach Straus den Fp. 169—169,5°, der Diäthylester dagegen 49,5—50°. Ich fand dieselben Werte. Die Löslichkeiten sind nach meinen Versuchen recht verschieden, immer ist die des Diäthylesters wesentlich größer.

Der Dimethylester entfärbt sich, zwischen Glasplatten dem Sonnenlichte ausgesetzt, sehr rasch. Das entstandene weiße Produkt reinigte ich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester. Fp. 239—240°, braune Schmelze. (Straus: 240—241°). Straus fand durch Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_5$, also die des Ausgangskörpers, auch für diese weiße Substanz. Die von mir ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung hatte folgendes Ergebnis:

Bestimmung in Äthylenbromid, ebullioskopisch, E = 6,32.

Lösungsmittel:	Substanz:	Δ:	M.-G. gef.:	M.-G. ber.:
43,60 g	0,290 g	0,205	420	$(C_9H_{10}O_5)_2$
30,54 g	0,155 g	0,080	401	= 396.

Der weiße Dimethylester ist also dimer.

Seine Löslichkeit ist sehr gering; in Chloroform lassen sich gerade noch etwa 1 ‰ige Lösungen herstellen. In Chloroform gelöster bezw. suspendierter weißer Ester entfärbte langsam Brom unter deutlicher Bromwasserstoffentwicklung; ein kristallisiertes Bromierungsprodukt konnte nicht gefaßt werden. In Eisessig gelöstes Permanganat wurde von dem dimeren Ester nur langsam entfärbt, von dem monomeren unter den gleichen Bedingungen sehr viel rascher.

Der Diäthylester verwandelt sich nach längerer Einwirkung des Sonnenlichts in ein gelbbraunes, zähes Harz von eigenartigem Geruch und stark saurer Reaktion. Die in Wasser aufgenommene Säure reduzierte feuchtes Silberoxyd. Mit salzsaurem Phenylhydrazin entstand in der Kälte ein gelber, kristalliner Niederschlag. Aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert, begann er sich bei 220° zu bräunen, bei 280° war er schwarz.

Die Petroläther lösung des Diäthylesters gab beim Belichten unter fast vollständiger Entfärbung eine ähnliche harzige Abscheidung. Aceton und Alkohol lösten das Harz sehr leicht, Äther nicht. Auch bei starkem Kühlen und Reiben entstanden aus den Lösungen nur ölige Abscheidungen. Reinigung durch Destillationen war aus Materialmangel unmöglich.

B. Zur Photochemie des Dibenzal- und des Dianisalacetons:

Verhalten der Uranylchloridverbindungen im Lichte:

Nach Praetorius[1]) gibt man die Lösungen von 4,7 g Dibenzalaceton und 4 g Uranylchloridhydrat in Eisessig zusammen. Bald scheidet sich die Additionsverbindung: 2 Dibenzalaceton — 1 Uranylchlorid — 2 Essigsäure in orangeroten Blättchen ab.

Bei Bestrahlung mit Sonnenlicht wird sie ziemlich rasch weiß, besonders schnell bei Anwesenheit von Eisessig. In diesem Falle erhält man durch Auskochen mit demselben Lösungsmittel weiße, halogen- und uranfreie Nadeln. Aus Amylacetat umkristallisiert, erhielt ich ein rein weißes Präparat vom Fp. 248°, Schmelze gelb. Praetorius gibt als Schmelzpunkt 245° an. Da der Körper von Praetorius und Korn[2]) eingehend untersucht wurde, konnte ich mich mit der Aufnahme des Absorptionsspektrums begnügen, um dieses mit dem Spektrum der monomeren Verbindung zu vergleichen.

Die Verbindung 2 Dianisalaceton — 1 Uranylchlorid entsteht beim Zusammengeben von in je 100 ccm Eisessig gelösten 4 g Uranylchloridhydrat und 6 g Dianisalaceton als ein roter, bald kristallinisch werdender Niederschlag.[1]) Er ist nach seinem Entdecker „licht- und luftbeständig". Ich konnte das nur bestätigen: Langes Belichten in Eisessigsuspension bei häufiger Erneuerung des Lösungsmittels war wirkungslos.

Verhalten der Zinntetrachloridverbindungen im Lichte.

Die Additionsverbindung von Dibenzalaceton mit Zinntetrachlorid erhält man nach Pfeiffer[3]) aus 3—4 Mol. Keton und 1 Mol. Zinntetrachlorid in Benzollösung. Der orange Niederschlag hat die Zusammensetzung 2 Dibenzalaceton — 1 Zinntetrachlorid — 1 Benzol. Im Vakuum gibt er das Benzol ab.

[1]) Inaug.-Diss. Halle, 1909.
[2]) Berl. Ber. **43**, 2744 [1910].
[3]) Ann. Chem. **383**, 146 [1911].

Als ich die benzolische Suspension des Körpers im Glasrohre belichtete, schied sich an den der Sonne zugekehrten Wandungen ein dunkelrotes Harz aus, das die darunter befindlichen Schichten vor Licht schützte. Benzaldehydgeruch zeigte gleichzeitige Oxydation an. Nach einigen Tagen wurde das gesammelte Harz mit verdünnter Salzsäure zersetzt; es blieb ein fast schwarzer, zäher Rückstand. Durch siedenden Alkohol wurde daraus Aldehyd und unverändertes Dibenzalaceton entfernt. Siedender Eisessig nahm aus dem Rückstande eine bräunlich gefärbte Substanz auf, die beim Abkühlen auskristallisierte. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Amylacetat war sie braunstichig weiß: Fp. 245°, im Gemisch mit bei 248° schmelzendem dimerem Dibenzalaceton 245—246°. Ausbeute gering.

Aus dem alkoholischen Auszuge schieden sich beim Erkalten graugrüne körnige Kriställchen aus, etwa von der Farbe des Chromhydroxyds.

Auch die Eisessigfiltrate gaben mit Wasser hellgrüne Fällungen, die ohne Rückstand verbrannten und bis 280° nur wenig sinterten.

Vom Dianisalaceton ist die Zinntetrachlorid-Verbindung noch nicht in der Literatur beschrieben. Als ich sie analog der oben gegebenen Vorschrift darzustellen versuchte, nämlich durch Eintragen des Chlorids in die Benzollösung des überschüssigen Ketons, erhielt ich sofort eine violettrote Färbung und eine fast schwarze, harzige Ausscheidung. Bei Anwendung verdünnter Lösungen beider Komponenten entstanden tiefrote Flöckchen, die durch Auskochen mit Benzol etwas heller wurden. Die Analyse ergab einen Ueberschuß von Zinn, spricht aber unzweideutig für die Formel: 2 Dianisalaceton — 1 Zinntetrachlorid.

0,7958 g Substanz: 0,1558 g SnO_2.

$(C_{19}H_{18}O_3)_2 \cdot SnCl_4$: Ber. 14,07% Sn.
Gef. 15,43% Sn.

Die Löslichkeit ist im allgemeinen gering; nur Chloroform löst verhältnismäßig reichlicher zu roter, gelb fluoreszierender Flüssigkeit. Bei 173° schmilzt das violettrote Pulver; seine schwarze Schmelze entwickelt bei nur wenig höherer Temperatur lebhaft Gas.

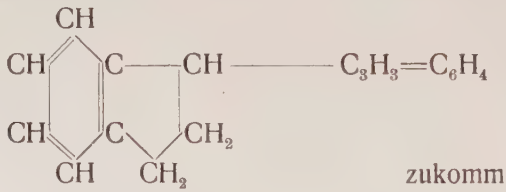
Im Lichte, für sich oder in Benzolsuspension, tritt geringe Verharzung ein. Ich konnte nur unverändertes monomeres Dianisalaceton nachweisen.

Zusammenfassung.

I. Polymerisationen des Indens.

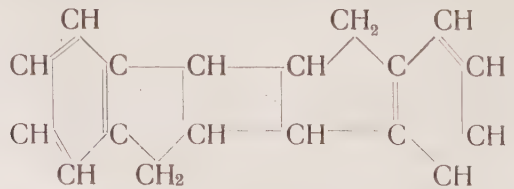
1. Das monomere Inden, dessen Lichtabsorption und Molekularrefraktion bestimmt wurden, polymerisiert sich bei Luftausschluß im Dunkeln sehr langsam, im Lichte (bei Ausschluß der kurzwelligen Strahlen) nur wenig rascher.

2. Das von Weißgerber als gesättigt beschriebene kristallisierte Diinden (Fp. 51°) ist in Wirklichkeit ungesättigt. Es liefert beim Umkristallisieren eine zweite, bei 57—58° schmelzende Form, die der ersten sehr ähnlich ist, und der die Formel eines an der α, β, oder γ-Stelle durch α-Hydrindenyl substituierten Indens:



zukommt.

3. Ein gesättigtes öliges Diinden wurde durch Reduktion des Truxons gewonnen; es ist demnach sehr wahrscheinlich ein Tetramethylenderivat:



4. Durch Einwirkung von 95%iger Schwefelsäure auf Inden in verdünntem oder bei hoher Konzentration gelöstem Zustande entsteht ein als „Metainden" bezeichnetes Polymeres, dessen Molekulargröße zwischen $(C_9H_8)_{16}$ und $(C_9H_8)_{22}$ liegt.

5. Unter Atmosphärendruck oder im Vakuum erhitzt, depolymerisiert sich das Metainden zuerst zum monomeren Inden, dann zum ungesättigten Diinden und außerdem noch zu einem gesättigten hexameren Inden.

6. Im Sonnenlichte bildet das Inden bei Luftausschluß langsam ein $(C_9H_8)_8$ und ein $(C_9H_8)_{16}$, letzteres dem Metainden gleichend. Spuren von Sauerstoff beschleunigen die Reaktion.

7. Erst in der Nähe der Siedetemperatur verläuft die Dunkelpolymerisation des Indens weit schneller als bei gewöhnlicher Temperatur. Bei 190—200° führt sie zu einer größeren Zahl von Polymeren, unter anderem zu einem $(C_9H_8)_8$ und zu einem $(C_9H_8)_{12}$.

8. Durch Jod-Jodkaliumlösung verwandelt sich das Inden zum Teil in ein Jod-dodeka-inden, $C_{108}H_{95}J$. Bei Belichtung in benzolischen Jodlösungen findet Verharzung, wahrscheinlich ebenfalls unter gleichzeitiger Polymerisation und Substitution, statt.

9. Ein Vergleich der Polymerisationserscheinungen des Indens mit denen des Styrols und des Cyklopentadiens läßt erkennen, daß die beiden erstgenannten Kohlenwasserstoffe in dieser Hinsicht sehr viel Analogien zeigen, daß hingegen das Cyklopentadien eine Sonderstellung gegenüber den beiden anderen einnimmt. Dies läßt sich teils durch die verschiedene Lage der Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe, teils durch den Einfluß ihrer Konstitution erklären.

II. Polymerisation der Zimtsäure.

Die bisher nur mit fester Zimtsäure und nur im Lichte erzielte Dimerisation zur α-Truxillsäure geht bei höheren Temperaturen auch im Dunkeln vor sich, beim Erhitzen unter Druck nur in geringem, beim Kochen mit Äthylenbromid in stärkerem Maße. Dabei kommt dem Äthylenbromid eine wahrscheinlich auf seiner thermischen Dissoziation beruhende katalytische Wirkung zu.

III. Lichtreaktionen einiger Derivate des 3-Ketopentadiens.

1. Die bei der Insolation des Dimethylesters der sym. Ketopentadiendikarbonsäure entstehende weiße Substanz ist ein gesättigtes Dimeres von folgender Konstitution:

$$\begin{array}{l} H_3COOC - CH - CH - CO - CH - CH - COOCH_3. \\ \qquad\qquad\quad\ \ | \qquad\ \ | \qquad\qquad\quad | \qquad\ \ | \\ H_3COOC - CH - CH - CO - CH - CH - COOCH_3. \end{array}$$

Der Diäthylester verharzt im Lichte unter Zersetzung.

2. Dibenzalaceton: Die photochemische Umwandlung des Dibenzalacetons in das schon von Praetorius dargestellte farblose Dimere, für das der Schmelzpunkt 248° gefunden wird, vollzieht sich nicht nur aus der Uranylchloridverbindung des Monomeren, sondern auch aus der Zinntetrachloridverbindung. Das Dimere absorbiert ähnlich wie das Dibenzalaceton, ist aber lichtdurchlässiger.

3. Dianisalaceton: Wie die Uranylchloridverbindung, liefert auch die neu hergestellte Zinntetrachloridverbindung im Lichte kein dimeres Dianisalaceton.

IV. Eine Theorie der katalytischen Polymerisationen

wurde auf Grund der Annahme von Valenzlockerungen an mehrfach gebundenen Atomen entwickelt. Die spezifischen Wirkungen verschiedener Katalysatoren wurden durch die Verschiedenheit der von ihnen erzeugten Konzentration an Molekülen mit gelockerten Valenzen erklärt.

Lebenslauf.

Ich, Eduard Färber, mosaischer Konfession, geboren am 17. April 1892 in Brody (Galizien), besuchte nach erhaltenem Elementar- und Realschulunterricht die Oberrealschule in Leipzig. Ostern 1911 verließ ich sie mit dem Zeugnis der Reife und bezog die Universität Leipzig, wo ich im Winter 1912 den anorganischen und im Sommer 1913 den organischen Teil des Verbandsexamens ablegte.

5. Unter Atmosphärendruck oder im Vakuum erhitzt, depolymerisiert sich das Metainden zuerst zum monomeren Inden, dann zum ungesättigten Diinden und außerdem noch zu einem gesättigten hexameren Inden.

6. Im Sonnenlichte bildet das Inden bei Luftausschluß langsam ein $(C_9H_8)_8$ und ein $(C_9H_8)_{16}$, letzteres dem Metainden gleichend. Spuren von Sauerstoff beschleunigen die Reaktion.

7. Erst in der Nähe der Siedetemperatur verläuft die Dunkelpolymerisation des Indens weit schneller als bei gewöhnlicher Temperatur. Bei 190—200° führt sie zu einer größeren Zahl von Polymeren, unter anderem zu einem $(C_9H_8)_8$ und zu einem $(C_9H_8)_{12}$.

8. Durch Jod-Jodkaliumlösung verwandelt sich das Inden zum Teil in ein Jod-dodeka-inden, $C_{108}H_{95}J$. Bei Belichtung in benzolischen Jodlösungen findet Verharzung, wahrscheinlich ebenfalls unter gleichzeitiger Polymerisation und Substitution, statt.

9. Ein Vergleich der Polymerisationserscheinungen des Indens mit denen des Styrols und des Cyklopentadiens läßt erkennen, daß die beiden erstgenannten Kohlenwasserstoffe in dieser Hinsicht sehr viel Analogien zeigen, daß hingegen das Cyklopentadien eine Sonderstellung gegenüber den beiden anderen einnimmt. Dies läßt sich teils durch die verschiedene Lage der Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe, teils durch den Einfluß ihrer Konstitution erklären.

II. Polymerisation der Zimtsäure.

Die bisher nur mit fester Zimtsäure und nur im Lichte erzielte Dimerisation zur α-Truxillsäure geht bei höheren Temperaturen auch im Dunkeln vor sich, beim Erhitzen unter Druck nur in geringem, beim Kochen mit Äthylenbromid in stärkerem Maße. Dabei kommt dem Äthylenbromid eine wahrscheinlich auf seiner thermischen Dissoziation beruhende katalytische Wirkung zu.

III. Lichtreaktionen einiger Derivate des 3-Ketopentadiens.

1. Die bei der Insolation des Dimethylesters der sym. Ketopentadiendikarbonsäure entstehende weiße Substanz ist ein gesättigtes Dimeres von folgender Konstitution:

$$\begin{array}{l} H_3COOC - CH - CH - CO - CH - CH - COOCH_3. \\ \qquad\qquad\quad\;\, | \qquad\;\; | \qquad\qquad\quad | \qquad\;\; | \\ H_3COOC - CH - CH - CO - CH - CH - COOCH_3. \end{array}$$

Der Diäthylester verharzt im Lichte unter Zersetzung.

2. Dibenzalaceton: Die photochemische Umwandlung des Dibenzalacetons in das schon von Praetorius dargestellte farblose Dimere, für das der Schmelzpunkt 248° gefunden wird, vollzieht sich nicht nur aus der Uranylchloridverbindung des Monomeren, sondern auch aus der Zinntetrachloridverbindung. Das Dimere absorbiert ähnlich wie das Dibenzalaceton, ist aber lichtdurchlässiger.

3. Dianisalaceton: Wie die Uranylchloridverbindung, liefert auch die neu hergestellte Zinntetrachloridverbindung im Lichte kein dimeres Dianisalaceton.

IV. Eine Theorie der katalytischen Polymerisationen

wurde auf Grund der Annahme von Valenzlockerungen an mehrfach gebundenen Atomen entwickelt. Die spezifischen Wirkungen verschiedener Katalysatoren wurden durch die Verschiedenheit der von ihnen erzeugten Konzentration an Molekülen mit gelockerten Valenzen erklärt.

Lebenslauf.

Ich, Eduard Färber, mosaischer Konfession, geboren am 17. April 1892 in Brody (Galizien), besuchte nach erhaltenem Elementar- und Realschulunterricht die Oberrealschule in Leipzig. Ostern 1911 verließ ich sie mit dem Zeugnis der Reife und bezog die Universität Leipzig, wo ich im Winter 1912 den anorganischen und im Sommer 1913 den organischen Teil des Verbandsexamens ablegte.